

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
TESE DE DOUTORADO

**Modificações em heterojunções
doador/aceitador para o aumento da
eficiência de dispositivos fotovoltaicos
orgânicos**

Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori

Curitiba

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
TESE DE DOUTORADO

Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos

Cleber Fabiano do Nascimento Marchiori

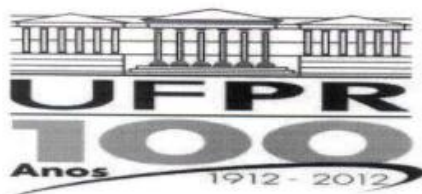
Tese entregue como requisito
parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física pelo Programa
de Pós-graduação em Física do
Setor de Ciências Exatas da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadores: Prof. Dr. Marlus Koehler

Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman

Curitiba

2016



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno **CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO MARCHIORI**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: *"Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos"*.

Curitiba, 24 de junho de 2016.

Banca Examinadora

Assinatura

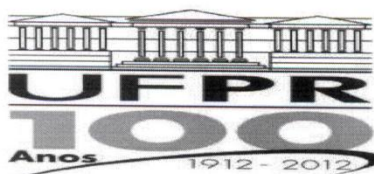
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)

Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettiga (UFPR)

Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior (UTFPR)

Profª. Dra. Paula Cristina Rodrigues (UTFPR)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br





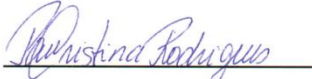
ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

"Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos".

ALUNO

CLEBER FABIANO DO NASCIMENTO MARCHIORI

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 24 de junho de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Marlus Koehler (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior (UTFPR)		<u>A</u>
Profª. Dra. Paula Cristina Rodrigues (UTFPR)		<u>A</u>

Resumo

Dispositivos fotovoltaicos orgânicos são uma estratégia promissora para suprir a demanda por uma fonte de energia nova, ecologicamente correta e renovável. Apesar de suas características únicas, como leveza, a compatibilidade com substrato flexível e fácil processabilidade, em comparação com os dispositivos inorgânicos, bem como a possibilidade de baixo custo, ainda existem algumas questões que tornam a sua ampla comercialização uma tarefa desafiadora. Por exemplo, a estabilidade dos dispositivos durante o seu tempo de vida e o uso de processos como o tratamento térmico, que são viáveis apenas em escala de laboratório. Embora alguns trabalhos relatem eficiências de até 10% estes dispositivos são construídos em atmosfera inerte, o que restringe mais uma vez a produção em grande escala. Para assegurar uma aplicação tecnológica é desejável que: (i) todo o dispositivo possa ser processado em atmosfera ambiente, (ii) que o processo de construção tenha o menor número de etapas possível, e que, (iii) de alguma maneira, a morfologia ideal da camada ativa seja conseguida e que (iv) esta morfologia permaneça estável durante o tempo de vida do dispositivo. Nos trabalhos apresentados nesta tese algumas estratégias para construir heterojunções são propostas, bem como uma alternativa para o tratamento térmico, isto é, a utilização de aditivo capaz de alterar a morfologia da superfície do filme de polímero. Para realizar esses estudos foi usado um copolímero do tipo doador-aceitador, contendo um átomo de silício ligando a cadeia conjugada à cadeia lateral. Como resultados obtidos serão apresentadas estratégias para transformar um dispositivo em bicamada em uma estrutura semelhante a uma heterojunções de volume, o que levou a um aumento significativamente na eficiência de conversão de energia. Para os dispositivos em heterojunção de volume observou-se um comportamento intrigante e incomum: a formação de uma estrutura de fulereno ancorado onde o derivado de fulereno, o PC71BM, se liga ao átomo de Si após um tratamento térmico convencional. Esta é uma possível estratégia para se assegurar uma configuração estrutural ideal entre o material doador e o material aceitador bem como uma possível maneira de evitar a separação de fase das espécies.

Abstract

Organic photovoltaic devices are a promising strategy to supply the demand for a new, environmentally friend, and renewable source of energy. Despite its unique characteristics like light weight, compatibility with flexible substrate and easy processability, as well as the possibility of low cost, there are still some key issues that make its wide commercialization a challenging task. For instance, the stability of the devices during its lifetime and the use of some process like thermal annealing treatment that are only reliable in a laboratorial scale. Although some works report efficiencies up to 10% this devices are built in a very controlled inert atmosphere that once again forbids the large scale production. To ensure a technological application is desirable that the entire device could be processed under ambient atmosphere, and the built process needs to have less steps as possible and that somehow the ideal morphology of the active layer be achieved and that this morphology remains stable during the device lifetime. In the works presented in this doctoral thesis some strategies to assemble heterojunctions are presented as well as an alternative to thermal annealing treatment, i.e. the use of additives to change the morphology of the polymer film surface. For these a donor-acceptor copolymer which containing a silicon atom linking the conjugated chain to the side chain was used. As results we presented some strategies to turn a device assembled in bilayer structure to a structure that resembles the bulk heterojunctions, increasing the power conversion efficiency. For the bulk heterojunction devices an intriguing and unusual behavior was observed, the formation a fullerene anchored structure where the fullerene derivative PC71BM is attached to the Si-bridging atom by a conventional annealing treatment. This is an easy an elegant way to ensure more then an ideal donor acceptor mixing, but to prevent the phase separation of the species.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Marlus Koehler e à Profa. Dra. Lucimara S. Roman. Ao Prof. Marlus Koehler por ter me guiado desde os meus trabalhos de iniciação científica, continuando durante o mestrado, culminando com estes trabalhos de doutorado apresentados aqui. Agradeço-lhe o incentivo em todos os momentos e por todo o conhecimento compartilhado ao longo deste processo.

No mesmo contexto, agradeço a Profa. Dra. Lucimara S. Roman pelas palavras de encorajamento, e por apoiar o trabalho realizado durante a iniciação científica e mestrado, mas em especial por me receber em seu laboratório e grupo de pesquisa para a realização da parte experimental do meu projeto de doutoramento, como minha coorientadora.

Aos meus mentores, eu gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos pela confiança no meu trabalho e por serem abertos às ideias e sugestões, dando-me toda a liberdade para desenvolver todas as obras que tenho feito até agora. Ao colocar em minhas mãos algumas tarefas desafiadoras vocês me deram mais do que a formação científica, mas uma sólida formação profissional. Por tudo isso eu sou imensamente grato.

Eu também gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Marcos Gomes E. da Luz pelas discussões em alguns tópicos relacionados ao meu projeto de pesquisa, ao Prof. Dr. Rodrigo J. O Mossaneck e ao Prof. Dr. Rodrigo Caetano por participarem do meu exame de qualificação.

Agradeço à Profa. Dra. Andreia Gerniski Macedo para me convencer da importância de desenvolver as pesquisas experimentais sobre dispositivos fotovoltaicos, pelo treinamento laboratório e por toda a experiência compartilhada.

Em especial, gostaria de agradecer a minha amiga Dr. Natasha Ariane Diniz Yamamoto, pela longa amizade, desde o tempo de graduação. Obrigado por me ajudar durante a realização de medidas, pelas as discussões sempre muito proveitosas e por compartilhar comigo as tarefas quando o tempo estava contra nós (o que significa o tempo todo!). Estes bons momentos estarão sempre presente na minha mente para lembrar o quão importante é ter bons amigos no local de trabalho.

Os estudos utilizando ferramentas espectroscópicas só foram possíveis devido à colaboração com a Profa. Dra. Maria Luiza Duarte Rocco. A ela, o mais sincero

agradecimento pela imensa contribuição na compreensão de aspectos importantes sobre a morfologia dos filmes utilizados em nossos dispositivos. Da mesma forma, gostaria de agradecer ao Prof. Marco Cremona para as discussões úteis e por me dar a oportunidade de ter contato com as instalações do seu laboratório, enriquecendo minha formação.

Um especial agradecimento ao Prof. Filip Tuomisto por me receber em seu grupo e por toda a estrutura oferecida durante a minha estadia no Grupo de Espectroscopia de Pósitrons no Departamento de Física Aplicada da Universidade Aalto, na Finlândia. Agradeço também aos colegas do grupo, Yiri Kujala e Esa Korhonen pela ajuda e atenção dispensada durante a minha estadia nesta instituição.

Em particular, eu sou muito grato a empresa Arubedo, representada pelo seu fundador Prof. Dr. Fredrik von Kieseritzky pelos materiais oferecidos para começar os estudos de dispositivos fotovoltaicos orgânicos baseados em moléculas pequenas. Também sou grato pelas informações prestadas sobre a síntese desta classe de moléculas e pela recepção na sua empresa durante uma visita realizada e pelas discussões muito úteis.

Agradeço Prof. Dr. Jarem Garcia para nos fornecer uma das pequenas moléculas (díade-NB) com a qual trabalhei durante meu doutorado e a Karine Cristina Carrilho Weber dos Santos Klíder, por compartilhar seus conhecimentos e sua experiência em síntese orgânica para a concepção de novas moléculas.

Agradeço também à Profa. Dra. Camila Karla Brites de Oliveira por compartilhar os seus conhecimentos em microscopia, contribuindo para a maior parte das imagens apresentadas nesta tese. Agradeço também as discussões que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Agradeço aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Física, a Sra. Leila Regina Navarro de Brito e Srta. Gislaine Klemba por sua atenção e eficiência. Agradeço também a todos os meus colegas que de alguma forma participaram do processo de formação, em especial Ana Cristina Sprote Costa pela amizade e por me ouvir quando algo dava errado.

Finalmente, a gratidão mais especial à minha amada esposa Cláudia, pelo amor incondicional, pelo apoio emocional e por ser a razão mais importante para seguir em frente.

Sumário

Lista de Abreviaturas.....	10
Lista de Figuras	12
Lista de Publicações	15
Capítulo 1 Apresentação.....	18
Capítulo 2 Introdução	23
2.1. Materiais para dispositivos fotovoltaicos orgânicos.	23
2.2 Arquitetura e caracterização dos dispositivos	31
2.2.1 A arquitetura dos dispositivos e a dissociação dos pares elétron-buraco	31
2.2.2 Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos	33
2.3 Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons aplicada à caracterização de filmes poliméricos.....	41
2.4 Simulação da estrutura eletrônica	44
2.4.1 Método Variacional	45
2.4.2 Método Hartree-Fock	47
2.4.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	50
Capítulo 3 Construção dos dispositivos, caracterização dos materiais e dos dispositivos	54
3.1 Preparação dos filmes de PSiF-DBT e caracterização ótica e morfológica (resultados discutidos no Capítulo 4)	54
3.2 Construção dos dispositivos em estrutura de bicamada (resultados discutidos nos Capítulos 5 e 6).....	54
3.3 Construção dos dispositivos em estrutura de heterojunção de volume (resultados discutidos nos Capítulos 7)	56
3.4 Simulação da estrutura eletrônica do PsiF-DBT e dos complexos PSiF- DBT:C ₆₀₍₇₀₎	56
Capítulo 4 Caracterização do copolímero PSiF-DBT	58
4.1 Resultados e discussões.....	58
4.2 Conclusões	64

Capítulo 5 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção em bicamada: Influência de tratamentos térmicos e de aditivos no desempenho dos dispositivos	66
5.1 Resultados e discussões.....	67
5.1.1 Efeito do tratamento térmico	67
5.1.2 Efeito do tratamento com aditivo	73
5.2 Conclusões	78
Capítulo 6 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção de volume: como o tratamento térmico pode ajudar na estabilidade morfológica da heterojunção	81
6.1 Resultados e discussões.....	82
6.2 Conclusões	88
Capítulo 7 Considerações Finais	90
Capítulo 8 Sugestões de trabalhos futuros	92
Capítulo 9 Referências Bibliográficas	93
Apêndice A Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção em bicamada: Influência do aceitador no desempenho dos dispositivos	105
Apêndice B Texto completo dos artigos cujos resultados foram discutidos parcialmente na tese	114

Lista de Abreviaturas

OLEDs	Do inglês “ <i>Organic Light Emitting Diodes</i> ” – Diodo orgânico emissor de luz
OPV	Do inglês “ <i>Organic Photovoltaic Device</i> ” – Dispositivo fotovoltaico orgânico
BHJ	Do inglês “ <i>Bulk Heterojunction Device</i> ” – Dispositivo em heterojunção de volume
HOMO	Do inglês “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ” – Orbital ocupado de mais alta energia
LUMO	Do inglês “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ” – Orbital não ocupado de mais baixa energia
PPV	Poli(<i>p</i> -phenylene vinylene)
MDMO-PPV	Poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenovinileno]
V_{oc}	Tensão de circuito aberto
PCBM	[6,6]-fenil- C_{61} -ácido butírico metil éster
J_{sc}	Densidade de corrente de curto circuito
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)
PCE	Do inglês “ <i>Power Conversion Efficiency</i> ” – Eficiência de conversão de potência
LBG	Do inglês “ <i>Low Band-Gap</i> ” – baixo valor para a banda de energia proibida
PSiF-DBT	poli[2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazole]
V_{bi}	Potencial intrínseco
FF	Do inglês “ <i>Fill Factor</i> ” – fator de preenchimento
R_s	Resistência em série
R_{sh}	Resistência “ <i>shunt</i> ” ou resistência em paralelo
EQE	Eficiência Quântica Externa
CT	Do inglês “ <i>Charge Transfer</i> ” – transferência de carga

HF	Método Hartree-Fock
DFT	Do inglês “ <i>Density Functional Theory</i> ” – Teoria do funcional da Densidade
TDDFT	Do inglês “ <i>Time Dependent Density Functional Theory</i> ” – Teoria do funcional da Densidade dependente do tempo
MD	Do inglês “ <i>Density Functional Theory</i> ” – dinâmica molecular
DFTB	Pacote de simulações de dinâmica molecular “ <i>Density Functional Theory – Tight binding</i> ”

Lista de Figuras

- Figura 1-1 – Painéis solares, construídos com materiais inorgânicos, sendo instalados no Reino Unido. Figura extraída da referência [1].
- Figura 1-2 – Linha do tempo divulgada pela NREL para as eficiências certificadas de dispositivos fotovoltaicos (figura adaptada da ref.[19])
- Figura 2-1 - a) Esquema dos orbitais em ligações duplas C = C para a molécula de benzeno e b) diagrama de orbitais HOMO (orbital ocupado de mais alta energia, do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e LUMO (orbital não-ocupado de mais baixa energia, do inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) (figuras extraídas e adaptadas de <http://www.orgworld.de/>)
- Figura 2-2 – Estrutura química de polímeros usados em dispositivos orgânicos. a) poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenovinileno] – MDMO-PPV, b) Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl) – P3HT e c) Poly[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiofeno)-alt-4,7(2,1,3-benzotiadiazol)] – PCPDTBT.
- Figura 2-3 - Espectro de irradiância solar AM1.5 e a fração absorvida como função do gap de energia dos materiais. Extraído da Ref [35].
- Figura 2-4 – Esquema do método doador-aceitador para a síntese de copolímeros de baixo gap. Figura extraída da Ref. [24].
- Figura 2-5 – Difractometria de raio-X para um copolímero contendo Si e para um copolímero com ponte de C. Extraído da Ref. [37].
- Figura 2-6 – Comparação entre o espectro de absorção do poli-3-hexil –tiofeno (P3HT), PSiF-DBT e o espectro AM1.5G.
- Figura 2-7 – Estrutura química dos fulerenos C60 e C70 (esquerda) e de seus derivados PCBM e PC71BM (direita).
- Figura 2-8 – Esquema de heterojunções usadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. a) heterojunção em bicamada e b) heterojunção de volume.
- Figura 2-9 – Ilustração do alinhamento dos níveis de energia entre o material doador (esquerda) e o fullereno (direita) e o processo de transferência de elétron. Na figura e^- e h^+ representam os portadores de carga negativa (elétron) e positiva (buraco) gerados por excitação ótica.
- Figura 2-10 – Curva $J-V$ mostrando: a) os parâmetros usados para descrever o funcionamento do dispositivo e b) a relação entre $J_{sc} \times V_{oc}$ e $(J \times V)_{max}$.
- Figura 2-11 – Esquema do circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico sob iluminação, de acordo como modelo de um diodo. Figura extraída da Ref. [56].
- Figura 2-12 – Espectro de Alargamento Doppler com a definição dos parâmetros S e W. Extraído da Ref. [91].
- Figura 2-13 – Parâmetro S (esquerda) e parâmetro W (direita) para um filme de poliamida (PA), para uma membrana porosa de PA (m-PAN) e para uma bicamada de PA sobre m-PAN. Adaptada da Ref. [93].

- Figura 2-14 – Fluxograma do ciclo autoconsistente para a determinação da energia e das propriedades do sistema.
- Figura 4-1 – (a) Estrutura química do PSiF-DBT. (b) Estrutura otimizada de um pentâmero de PSiF-DBT obtida usando o método semi-empírico PM3.
- Figura 4-2 – a) Espectro UV-Vis para filmes finos de PSiF-DBT sem tratamento e tratados termicamente e tratado com DIO. b) Compação entre o espectro de absorção experimental e simulado.
- Figura 4-3 – Distribuição espacial dos principais orbitais moleculares do oligômero modelo de PSiF-DBT que contribuem para as transições eletrônicas S1 e S2.
- Figura 4-4 – a) Momento de dipolo para a estrutura modelo do complexo PSiF-DBT-C₆₀ e b) representação esquemática da componente normal do dipolo.
- Figura 4-5 – Orbitais HOMO e LUMO para os complexos PSiF-DBT-C₆₀(C₇₀) (isovalos = 0.001).
- Figura 5-1 – a) Curvas J - V para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C₆₀/Al, sob iluminação AM1.5G (100mW/cm²), obtidas de dispositivos sem tratamento térmico e tratados a 100°C e 200 °C. b) Curvas J - V no escuro para os mesmos dispositivos.
- Figura 5-2 – curvas J - V obtidas para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/MoO₃/Al com e sem tratamento térmico. A linha vermelha contínua mostra o ajuste para a determinação da mobilidade pela Lei de Mott-Gurney. As linhas pretas e contínuas são apenas guias para estimar a tensão V_{TFL} .
- Figura 5-3 – Parâmetros S e W em função da voltagem de aceleração dos pósitrons para filmes finos de PSiF-DBT sem tratamento térmico e tratados a 100°C e 200 °C.
- Figura 5-4 – Imagens de AFM obtidas para filmes de PSiF-DBT (a) sem tratamento, (b) tratados a 100 °C e (c) tratados a 200°C.
- Figura 5-5 – (a) curvas J - V obtidas sob iluminação (AM1.5G) para os dispositivos sem tratamento térmico e 0% DIO (dispositivo A), 0% DIO tratado a 100°C (dispositivo B) and 1% DIO sem tratamento térmico (dispositivo C) na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C₆₀/Al e (b) Eficiência Quântica Externa (EQE) para os dispositivos A B e C (a linha vermelha mostra o espectro de absorção do PSiF-DBT) e a figura inserida no topo da figura b) mostra as curvas J - V obtidas no escuro para dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/MoO₃/Al. As linhas contínuas vermelha e azul mostram os ajustes para determinação da mobilidade através da Lei de Mott-Gurney.
- Figura 5-6 – Imagens de AFM dos filmes de PSiF-DBT sem tratamento térmico (a) (coordenada z : ~45 nm) e (b) tratado com DIO (coordenada z : ~45 nm) e imagens de AFM em perspectiva, dos filmes de PSiF-DBT tratado termicamente (c) e tratado com DIO (d).
- Figura 5-7 – (a) Comparação entre o EQE dos dispositivos B and C e os espectros UV-Vis do PSiF-DBT e do C₆₀. (b) Transições eletrônicas verticais simuladas (usando simulações TDDFT B3LYP/3-21G(d,p)) para um complexo PSiF-

DBT:C₆₀. As transições em vermelho foram calculadas para um oligômero de PSiF-DBT isolado.

Figura 5-8 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições electrônicas que contribuem para o espectro de absorção e consequentemente para o EQE na faixa entre 400 nm e 450 nm (isovalor 0.01).

Figura 6-1 – (a) esquema de uma interface tradicional na estrutura BHJ e (b) de uma heterojunção usando a estrutura chamada “*double cable*” e seu empacotamento ideal (c). A esquerda uma estrutura em forma de “*double cable*” baseada em politiofeno. Figuras extraídas da ref. [138, 139].

Figura 6-2 – a) Comparação entre os espectros ATR-IR para filmes de PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 200°C, PSiF-DBT pristina tratado a 200°C e o espectro IR simulado para uma estrutura modelo de PSiF-DBT:PC₇₁BM, b) espectro ATR-IR PSiF-DBT:PC₇₁BM sem tratamento térmico, PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 100°C e PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 200°C. as regiões sombreadas indicam a faixa do espectro característico de estruturas Si-O. A estrutura do fulereno ancorado na cadeia de polímero é mostrada em c).

Figura 6-3 – a) curvas *J-V* obtidas para dispositivos BHJ sob iluminação AM1.5G com 100 mW/cm², b) imagens de AFM dos filmes de PSiF-DBT:PC₇₁BM.

Figura 6-4 – Orbitais HOMO e LUMO (isovalor 0.001) e momento de dipolo obtido a partir de simulações DFT B3LYP3-21G** para uma estrutura modelo de PSiF-DBT:PC₇₁BM com o fulereno ancorado.

Lista de Publicações

Os seguintes artigos foram produzidos durante o período do doutorado e serão discutidos integralmente nessa tese:

- I. Annealing effect on the performance of organic photovoltaic devices based on poly-silafluorene copolymer**
C.F.N. Marchiori, N.A.D. Yamamoto, C.F. Matos, J. Kujala, A.G. Macedo, F. Tuomisto, A.J.G. Zarbin, M. Koehler, L.S. Roman
Applied Physics Letters 106, 133301 (2015)
DOI: 10.1063/1.4916515
- II. Understanding the effect of solvent additive in polymeric thin films: turning a bilayer into a bulk heterojunction photovoltaic device**
Cleber F. N. Marchiori, Leandro Benatto, Camilla K. B. Q. M. Oliveira, Marlus Koehler and Lucimara S. Roman,
Manuscript in preparation
- III. Comparing C₆₀ and C₇₀ fullerenes in high efficiency pseudo-bilayer organic solar cells: influence on the absorption profile and electrical properties**
Cleber F.N Marchiori, Leandro Benato, Tuomas Talka, Natasha A.D. Yamamoto, Simo Houtari, Lucimara S. Roman, Marlus Koehler
Manuscript in preparation

Os seguintes artigos foram produzidos durante o período do doutorado e serão discutidos parcialmente nessa tese:

- IV. Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches**
Y. Garcia-Basabe, C. F. N. Marchiori, B. G. A. L. Borges, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, M. Koehler, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco
Journal of Applied Physics 115, 134901 (2014)
DOI: 10.1063/1.4870470
- V. Charge transfer dynamics and molecular orientation probed by core electron spectroscopies on thermal annealed polysilafluorene derivative: experimental and theoretical approaches**

Y. Garcia-Basabe, C.F.N. Marchiori, C. de Moura, A. Rocha, L.S. Roman,
M.L. Rocco
The Journal of Physical Chemistry C 118 (41), 23863 (2014)
DOI: 10.1021/jp508010u

VI. Fullerene Anchoring in Si-bridging atom by thermal annealing treatment: implications to organic solar cells performance

Cleber Fabiano N. Marchiori, Yunier Garcia-Basabe, Fabio de A. Ribeiro,
Prof. Marlus Koehler, Prof. Lucimara S. Roman and Prof. Maria Luiza M.
Rocco

Submitted to Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

Os seguintes artigos foram produzidos durante o período do doutorado com contribuição do autor e não serão discutidos na tese:

VII. Density functional theory study of the dipole across the P3HT : PCBM complex: the role of polarization and charge transfer

Cleber F. N. Marchiori and Marlus Koehler

J. Phys. D: Appl. Phys. 47, 215104 (2014)

DOI:10.1088/0022-3727/47/21/215104

VIII. Electronic and structural properties in thermally annealed PSiF-DBT:PC₇₁BM blends for organic photovoltaics

Bruno G. A. L. Borges, Cleber F. N. Marchiori, Mathias Glaser, Yunier Garcia-Basabe, Carlos E. V. de Moura, Alexandre B. Rocha, Lucimara S. Roman, Thomas Chassé, Maria Benedetta Casu, Maria Luiza M. Rocco

Thin Solid Films (2016)

DOI:10.1016/j.tsf.2016.07.012

IX. Unveiling the key mechanism underlying the additive effect on block copolymer conformation and its photovoltaic performance

Cleber F. N. Marchiori, Harold C. Avila, Osvaldo D. Lourenço Junior, Leandro Benatto, Natasha A.D. Yamamoto, Camilla Oliveira, Marcos G.E. Luz, Marco Cremona, Marlus Koehler and Lucimara S. Roman

Manuscript in preparation

X. Synthesis and characterization of a small-molecule dyad and its application in transparent organic photovoltaic devices.

Karine C. C. W. S. Klider, Cleber F. N. Marchiori, Fábio Santana dos Santos, Tiago Branco Becher, Karen Wohnrath, Lucimara Stolz Roman, Jarem Raul Garcia

XI. Improving the active layer absorption profile in organic solar cell by mixing low-band-gap copolymer and porphyrin derivative

Cleber F.N. Marchiori, Luana Wouk, Natasha A.D Yamamoto, Fredrik von Kieseritzky, Marlus Koehler and Lucimara S. Roman

Manuscript in preparation

XII. Femtosecond Electron Delocalization in Polymer:Fullerene Blend Films

Y Garcia-Basabe, CFN Marchiori, LS Roman, ML Rocco

Journal of Physics: Conference Series 635 (12), 122003

DOI: 10.1088/1742-6596/635/12/122003

Patentes submetidas ou em preparação:

I. Processo de obtenção da Díade 4-[2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-il)etoxi]-2,5-dimetilbenzonitrila (Díade-NB) e sua aplicação como camada ativa de células solares orgânicas.

Karine C. C. W. S. Klider, Fábio Santana dos Santos, Karen Wohnrath, Cléber, Lucimara, Jarem Raul Garcia

Depositada na Agencia de Inivação da UEPG

II. Melhora de eficiência de células solares orgânicas através de ligações químicas de moléculas de fulereno e polímero contendo unidades silafluoreno induzidas por tratamento térmico.

Cleber Fabiano N. Marchiori, Yunier Garcia-Basabe, Fabio de A. Ribeiro, Prof. Marlus Koehler, Prof. Lucimara S. Roman and Prof. Maria Luiza M. Rocco

Em fase de finalização par se depositada na Agencia de Inivação da UFRJ.

Capítulo 1 Apresentação.

A fim de dar suporte para um crescimento econômico sustentável, a procura de novas fontes de energia, limpas e renováveis, tem sido um grande desafio. Este tema tem sido continuamente o centro de inúmeros debates nas últimas décadas. As matrizes energéticas mais utilizadas atualmente são baseadas em combustíveis fósseis, que estão intimamente relacionados com a emissão de gases relacionados ao efeito estufa e, consequentemente, contribuindo para o aquecimento global.

Nos últimos 20 anos, $\frac{3}{4}$ das emissões de dióxido de carbono (CO_2) causadas pelo homem estão relacionadas ao uso de combustíveis fósseis utilizados em centrais termelétricas e para o transporte [2].

Neste contexto, a energia solar é uma forte candidata para suprir a necessidade de uma nova fonte de energia não poluente. A construção de painéis solares tem mostrado um crescimento sem precedentes nos últimos anos, de acordo com a agência de notícias britânica “The Guardian” [1], atingindo a produção de cerca de 100 teraWatts/hora em 2012. A Associação Europeia da Indústria Fotovoltaica estima que um valor entre 7% - 11% da demanda de energia europeia será fornecida por meio de dispositivos fotovoltaicos até 2030 e a Associação Internacional de Energia estima que 690 GW de potência possa estar instalado em 2035 [3].

No entanto, quase a totalidade de células solares disponíveis comercialmente são baseadas em materiais inorgânicos, principalmente silício. Estes dispositivos têm alguns problemas técnicos inerentes a sua fabricação, tornando-os extremamente caros, e, como consequência, esta tecnologia não é competitiva com as outras fontes de energia.



Figura 1.1-1 – Painéis solares, construídos com materiais inorgânicos, sendo instalados no Reino Unido. Figura extraída da referência [1].

Outra questão é o tamanho e o peso destes painéis solares, que exigem um enorme espaço para a sua instalação e tornam difícil a sua integração em construções (veja Figura 1.1-1).

Em 1977 a descoberta de que um material orgânico, o polímero poliacetileno, poderia exibir um comportamento metálico quanto à sua condutividade elétrica [4] fez surgir uma nova área de pesquisa. A partir desta data, as pesquisas relacionadas aos polímeros semicondutores mostraram um desenvolvimento surpreendente e uma variedade incomensurável de novos materiais com propriedades diferentes foram sintetizados. Como consequência, uma gama de dispositivos optoeletrônicos começou a ser estudada usando estes materiais promissores. Dentre os quais podemos citar os transistores [5-7], diodos emissores de luz (chamados OLEDs – do inglês "*organic light emitting diodes*") [8-10] e dispositivos fotovoltaicos (OPVs – do inglês "*organic photovoltaic devices*") [11, 12].

Os materiais orgânicos apresentam várias vantagens em comparação com os semicondutores inorgânicos, como a facilidade de serem processados a partir de solução, possibilitando a deposição por impressão ou a chamada técnica de rolo-para-rolo, o que permite a produção em grande escala, bem como para grandes áreas do revestimento. Além disso, os filmes finos orgânicos são compatíveis com substratos flexíveis, sendo muito atraentes para diversas aplicações tecnológicas [11, 13-16].

Por estas razões, dispositivos fotovoltaicos orgânicos têm atraído a atenção de um grande número de pesquisadores ao redor do mundo.

Apesar da baixa eficiência de conversão de energia dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (perto de 10% [17] – para os melhores dispositivos reportados na literatura contra ~40% para dispositivos inorgânicos, veja a Figura 1.1-2), estes dispositivos, baseados em polímeros semicondutores ou pequenas moléculas, são bons candidatos para uma nova geração de dispositivos capazes de produzir energia de forma limpa e renovável. É importante assinalar que, nos últimos anos, o desempenho dos OPV tem crescido de forma considerável. Pode-se ver na Figura 1.2 que a eficiência de conversão de potência (PCE) praticamente dobrou nos últimos 15 anos, tornando esses dispositivos atraentes para a escala industrial de produção.

Existem alguns fatores importantes que permanecem como desafios para a utilização em larga escala de OPVs. Por exemplo, alguns materiais orgânicos atualmente utilizados em OPVs (como derivados de fulereno) são muito susceptíveis a contaminação de oxigênio, exigindo o processamento em atmosfera inerte [18].

(ii) propor um tratamento alternativo ao tratamento térmico e (ii) melhorar a morfologia da camada ativa em dispositivos do tipo BHJ, evitando a segregação de fase durante o funcionamento dos dispositivos.

**Materiais e métodos de caracterização e de simulação
da estrutura eletrônica dos materiais.**

Capítulo 2 Introdução.

Nesse capítulo serão primeiramente apresentados os materiais usados para a construção dos dispositivos fotovoltaicos cujos resultados serão discutidos nessa tese de doutorado. Em seguida será discutido o funcionamento dos dispositivos e as diferentes estruturas que podem ser utilizadas para a sua construção. Após essas discussões serão apresentadas as medidas realizadas para a caracterização elétrica dos dispositivos e finalizando com uma visão geral dos métodos usados para a simulação da estrutura eletrônica dos materiais.

2.1. Materiais para dispositivos fotovoltaicos orgânicos.

Desde o primeiro relato sobre os heterojunções utilizando polímero como material doador de elétrons, uma enorme variedade de materiais diferentes foi sintetizada, todos eles com a característica de apresentarem uma cadeia conjugada, o que os confere o caráter semiconductor.

Polímeros conjugados são cadeias formadas pela repetição de uma unidade fundamental (monômero), cuja característica principal é a alternância de ligações duplas e simples em toda sua cadeia ou em partes dela. Isso significa que os átomos de carbono apresentam hibridização do tipo sp^2 , fazendo com que sua estrutura eletrônica seja formada por orbitais do tipo σ , os quais correspondem a estados localizados entre os átomos, dando formato à cadeia, e por orbitais do tipo π , que apresentam uma maior delocalização em comparação aos orbitais do tipo σ , como representado esquematicamente na Figura 2-1.

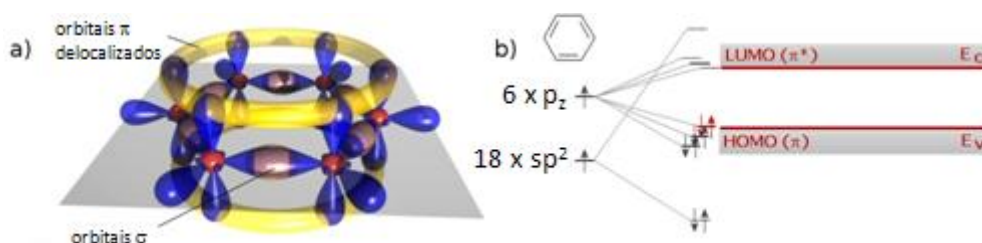


Figura 2-1 - a) Esquema dos orbitais em ligações duplas C = C para a molécula de benzeno e b) diagrama de orbitais HOMO (orbital ocupado de mais alta energia, do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*”) e LUMO (orbital não-ocupado de mais baixa energia, do inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”) (figuras extraídas e adaptadas de <http://www.orgworld.de/>)

Outro fato importante é que a ligação σ formada pelos orbitais híbridos sp^2 apresenta forte superposição, produzindo um deslocamento significativo entre os

orbitais ligante σ e o orbital anti-ligante σ^* (Figura 2-1 b)). Por outro lado, os orbitais p_z , devido ao fato de se encontrarem em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação σ , apresentam uma superposição pequena [22], fazendo com que ocorra um deslocamento pequeno entre π e π^* . Esses orbitais constituem os orbitais de fronteira, chamados HOMO (do inglês “*Highest Occupied Molecular Orbital*” - orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (“*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*” - orbital molecular não ocupado de mais baixa energia), possuindo uma banda de energia proibida, chamada de “gap”, tipicamente entre 1eV e 3eV [23]. Devido a essa característica, ocorrem facilmente transições eletrônicas entre os orbitais π e π^* , inclusive produzidas por excitações óticas, podendo absorver e emitir luz na faixa do espectro visível, devido ao relaxamento do estado excitado.

A história dos materiais poliméricos usados em dispositivos fotovoltaicos orgânicos pode ser dividida basicamente em três etapas diferentes [24]: A etapa dos materiais aromáticos, como poli-para-fenileno (PPV) e os seus derivados, a etapa dos tiofenos, e a etapa dos copolímeros.

Na primeira etapa se destacaram os derivados de PPV, como MDMO-PPV (ver sua estrutura química na Figura 2-2 a)). A principal motivação dos intensos estudos sobre esses materiais foi o seu alto grau de conjugação e, conseqüentemente, boas propriedades de transporte. Nesta época foram relatados dispositivos fotovoltaicos com 0,82V de V_{oc} (V_{oc} - tensão de circuito aberto) para dispositivos BHJ, usando PCBM como aceitador de elétrons. Nestes dispositivos foram obtidas eficiências de cerca de 2,5% [25, 26]. No entanto, a eficiência destes dispositivos foi limitada pelo baixo valor da J_{sc} (perto de 5 mA/cm², J_{sc} - corrente de curto circuito). A principal razão para o baixo valor da J_{sc} é o elevado valor do *gap* desta família de polímeros, cerca de 2,3 eV [79].

Com o intuito de reduzir o *gap* e, conseqüentemente melhorar o perfil de absorção do material, o politiofeno e seus derivados solúveis emergiram como possíveis candidatos para serem usados como camada ativa de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A síntese do poli-3-hexil-tiofeno (P3HT - veja a Figura 2-2 b)) abriu uma nova era para a OPV [27, 28].

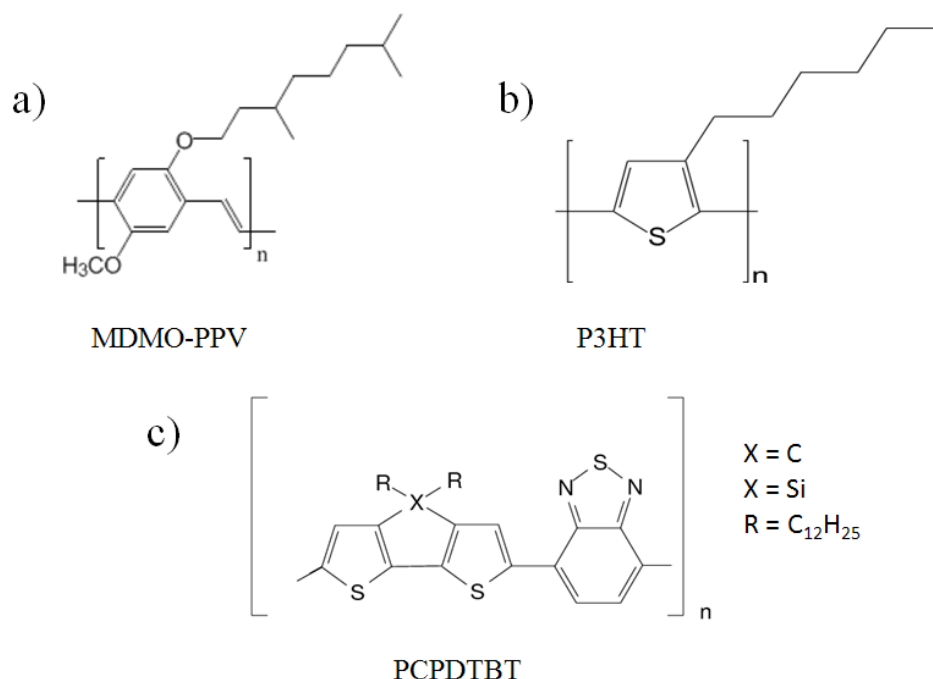


Figura 2-2 – Estrutura química de polímeros usados em dispositivos orgânicos. a) poli[2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenovinileno] – MDMO-PPV, b) Poli(3-hexiltiofeno-2,5-diyl) – P3HT e c) Poly[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4*H*-ciclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]ditiófeno)-*alt*-4,7(2,1,3-benzotiadiazol)] – PCPDTBT.

Além de aumentar a solubilidade, a inserção das cadeias laterais faz com que a cadeia conjugada se torne mais plana, melhorando tanto as propriedades ópticas como as propriedades de transporte de carga [29, 30]. Nesta etapa dos politiofenos, eficiências (PCE – do inglês “*Power Conversion Efficiency*”) de até 5% foram alcançadas [31, 32]. O responsável por essa melhora surpreendente no desempenho dos dispositivos é o elevado grau de cristalinidade obtida após o tratamento térmico, melhorando o empilhamento $\pi - \pi$ e, conseqüentemente, a mobilidade de buracos [33, 34]. Para estes dispositivos, foram obtidos J_{sc} de 10mA/cm².

No entanto, os dispositivos baseados em P3HT têm sua eficiência limitada a valores próximos a 5%, devido ao *gap* do material que restringe a fração de fótons absorvidos. Além disso, a posição do seu HOMO ($\sim -5,1$ eV) limita o valor do V_{oc} em $\sim 0,6$ V quando fulereno são utilizados como aceitador de elétrons [24]. Isso ocorre devido ao fato de que o V_{oc} está relacionado com a diferença de energia entre o HOMO o material doador e o LUMO do material aceitador, como será discutido em maiores detalhes na seção 2.2.2.

A Figura 2-3 mostra a fração de fótons que um material pode absorver como função do seu *gap* [35]. De acordo com esse estudo, um material com *gap* de 1,6eV é capaz de absorver 60% do espectro solar, porém, o P3HT, que tem um *gap* de $\sim 1,9$ eV.

Por isso pode absorver apenas 20% dos fótons [36]. Isto é um indicativo de que um novo material com um perfil de absorção mais amplo é necessário para melhorar a eficiência da OPV.

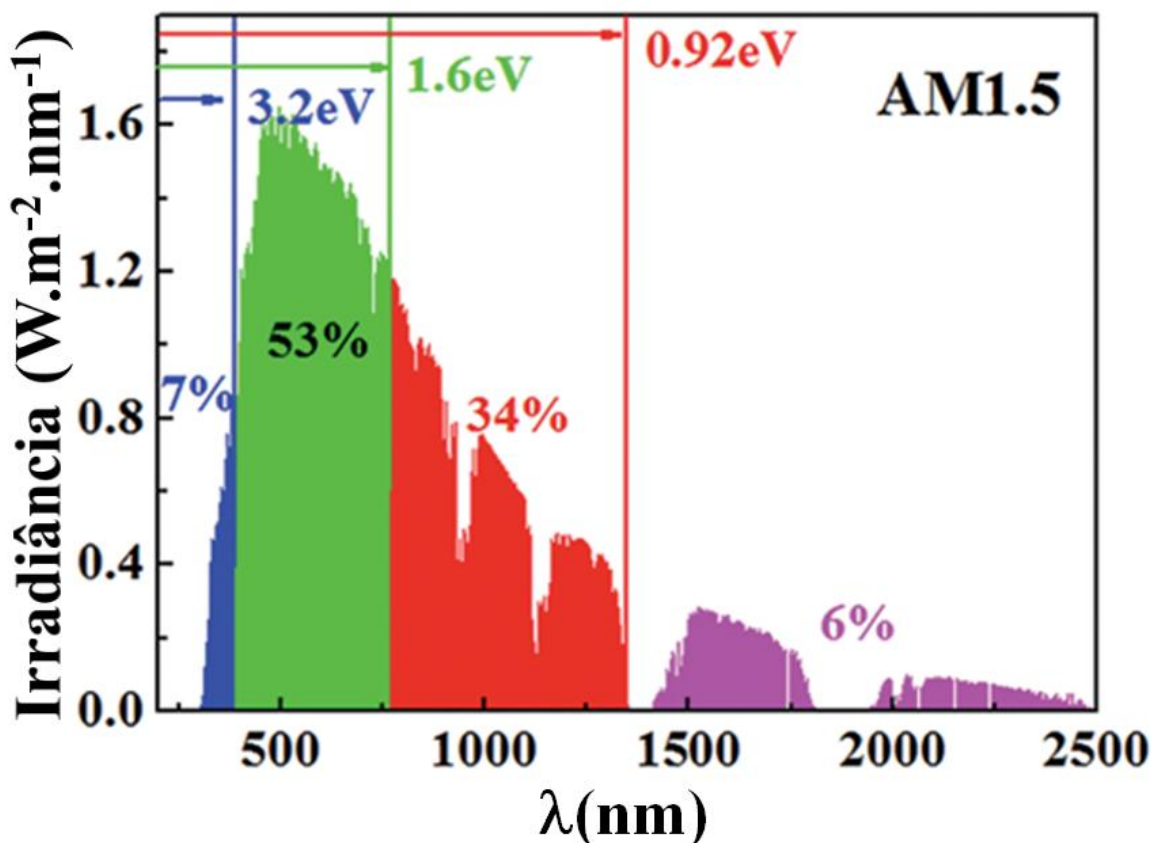


Figura 2-3 - Espectro de irradiância solar AM1.5G e a fração absorvida como função do gap de energia dos materiais. Extraído da Ref [35].

Neste cenário começaram a ser sintetizados novos materiais construídos através da combinação de grupos químicos com diferentes afinidades eletrônicas. Estes novos materiais são chamados de copolímeros, uma vez a sua polimerização é feita a partir de um monômero contendo dois ou mais grupos químicos diferentes (para detalhes sobre a combinação de grupos ver ref. [24]). Um exemplo do copolímero é mostrado na Figura 2-2 c).

Neste estágio do desenvolvimento dos materiais para aplicação em dispositivos fotovoltaicos (que se estende até os dias atuais) foi possível obter uma melhoria importante na eficiência dos dispositivos, atingindo a eficiência de 10,8% [17] para dispositivos construídos sob condições rigorosamente controladas.

A combinação de grupos químicos com características diferentes, principalmente as características de doadores ou aceptadores de elétrons, foi proposta como uma ferramenta para melhorar a amplitude do espectro de absorção dos materiais.

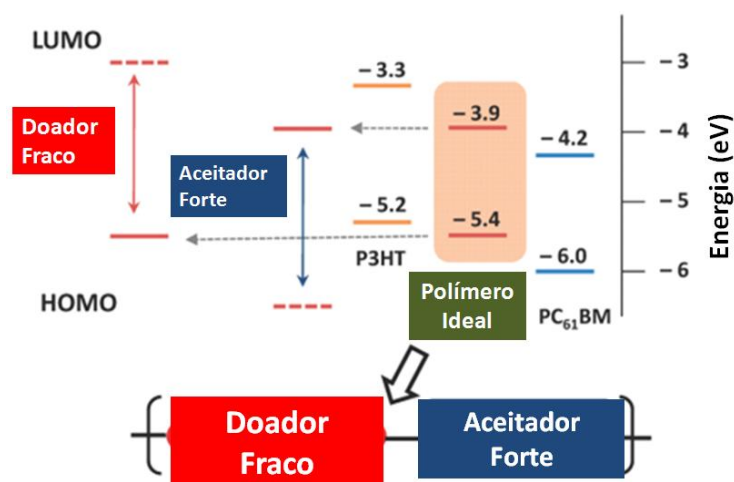


Figura 2-4 – Esquema do método doador-aceitador para a síntese de copolímeros de baixo gap. Figura extraída da Ref. [24].

Como mostra a Figura 2-4, a combinação de um grupo químico com um baixo potencial de ionização (IP), chamado doador fraco (D), com um grupo com uma elevada afinidade eletrônica (EA), chamado aceitador forte (A), permite o controle do *gap* do material e consequentemente, o seu espectro de absorção. É importante mencionar que o IP está relacionado com o nível de energia HOMO, enquanto a EA está relacionada com os níveis LUMO. Isto significa que os níveis de energia do material resultante da combinação D-A tem características diferentes, uma vez que o HOMO tem um carácter predominante da unidade doadora e a LUMO tem um carácter predominante do grupo aceitador. Isto sugere que, quando um éxciton é formado, pode ocorrer um processo de transferência de carga no interior da cadeia de copolímero, localizando o buraco e o elétron em diferentes grupos. Este efeito diminui a energia de ligação do par elétron-buraco, aumentando sua taxa de dissociação.

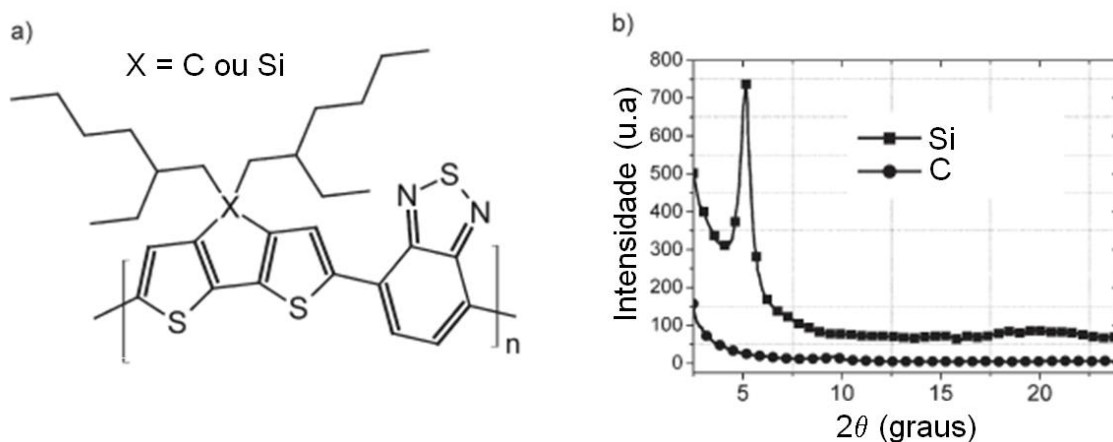


Figura 2-5 – Difractometria de raio X para um copolímero contendo Si e para um copolímero com ponte de C. Extraído da Ref. [37].

Dentro dessa classe de copolímeros se destacam aqueles que possuem um heteroátomo pesado formando a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada. Em particular átomos de silício são usados para fazer essa ponte (do inglês “*Si-bridging copolymers*”). Conforme mostra a Figura 2-5 b), o copolímero com ponte de Si apresenta uma maior cristalinidade [38] quando comparado com seu análogo, o copolímero com ponte de C. Este é um indicativo das propriedades melhoradas deste material, em relação às suas propriedades de absorção e de transporte. De acordo com estudos reportados na ref. [37], a estrutura dos anéis próximos ao heteroátomo é modificada devido ao fato de a ligação C-Si ser maior que a ligação C-C. Como resultado ocorre um melhor empilhamento das cadeias, melhorando as propriedades optoeletrônicas do material.

A combinação da estratégia D – A com a inserção do heteroátomo de Si à cadeia conjugada é uma estratégia interessante para construir o material com baixo band-gap (LBG – do inglês “*Low Band-gap*”) e com propriedades de transporte desejado [39]. Na Figura 2-6 podemos comparar os perfis de absorção do P3HT, o material de referência usado como camada ativa em OPV e o copolímero LBG que foi usado para a construção dos dispositivos discutidos nessa tese, o poli [2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) -dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazole] (PSiF-DBT – ver estrutura inserida na Figura 2-6).

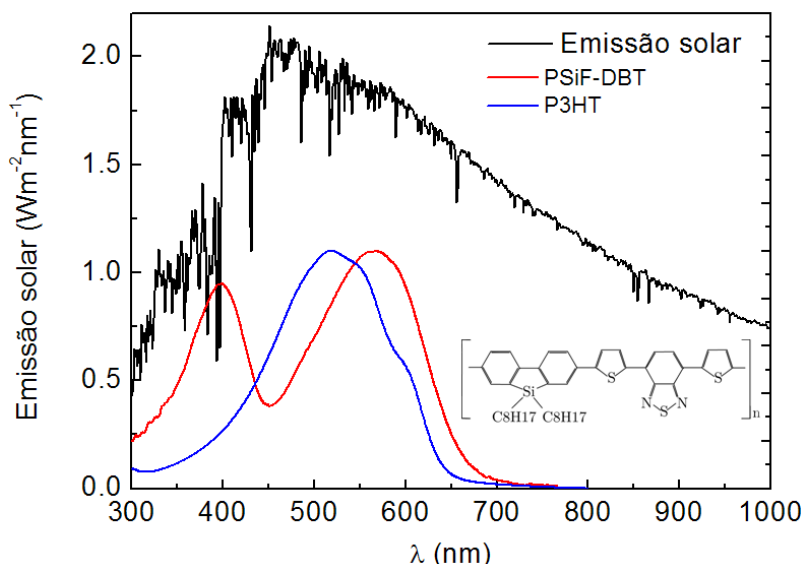


Figura 2-6 – Comparação entre o espectro de absorção do poli-3-hexil –tiofeno (P3HT), PSiF-DBT e o espectro AM1.5G.

Comparando estes perfis de absorção com o espectro de emissão solar (espectro AM1.5G) é possível ver que o copolímero LBG tem uma superposição maior com o espectro de emissão do sol sendo mais eficaz para a absorção de fótons.

O copolímero PSiF-DBT possui o HOMO localizado em -5,4 eV e o seu LUMO em -3,6 eV [40], valores muito próximos dos valores relatados para um polímero ideal para ser usado em dispositivos fotovoltaicos (ver Figura 2-4). Dispositivos construídos usando esse material como camada ativa exibiram eficiências de até 5,4% para dispositivos construídos em atmosfera inerte [41]. Entretanto, não há relatos de estudos de dispositivos em estrutura de bicamada e pouco se discute sobre a influência de tratamentos térmicos na eficiência de dispositivos usando PSiF-DBT como camada ativa.

No que diz respeito aos materiais aceitadores os fulerenos e seus derivados são os materiais usados quase que com exclusividade (ver Figura 2-7).

Após a descoberta da transferência ultra-rápida de elétron por Sariciftci e colaboradores, o fulereno C_{60} passou a se o material mais usado em heterojunções para dispositivos fotovoltaicos [42]. Em interfaces entre polímeros conjugados e C_{60} , o tempo de transferência de elétrons observado é da ordem de ~ 40 fs [42, 43], muito mais rápido que qualquer processo de recombinação do elétron com o respectivo buraco gerado pela excitação ótica. Como não há nenhum processo de recombinação nessa escala de tempo, a taxa de dissociação de éxcitons em interfaces polímero conjugado:fulereno é de aproximadamente 100% [44].

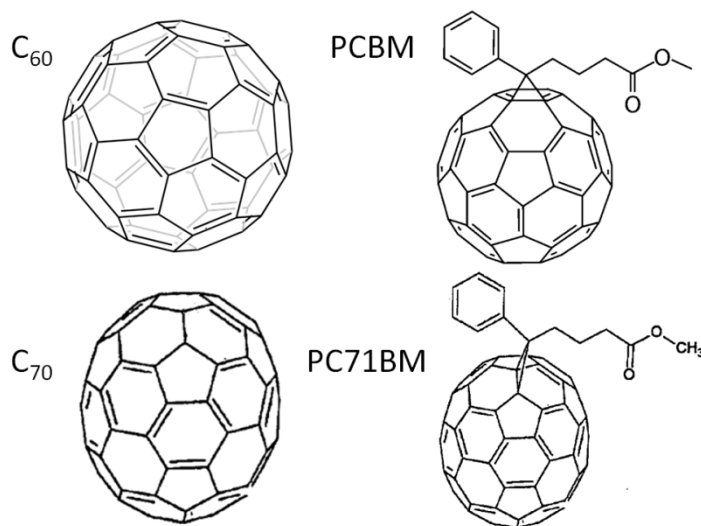


Figura 2-7 – Estrutura química dos fulerenos C_{60} e C_{70} (esquerda) e de seus derivados PCBM e PC71BM (direita).

A alta afinidade eletrônica do C_{60} é a chave para esse processo de dissociação e as características energéticas do seu orbital LUMO, que é triplamente degenerado são os

principais responsáveis por essa característica de aceitador de elétrons dessa molécula [45].

Recentemente o fullereneo C_{70} passou a ser utilizado como aceitador de elétrons em dispositivos fotovoltaicos [46-48]. A principal diferença entre as estruturas da molécula de C_{60} e C_{70} é a seguinte: o C_{60} é composto por doze anéis pentagonais e 20 anéis hexagonais organizados de forma esférica com diâmetro de cerca de 1nm; sua simetria é o grupo de pontos icosaedral I_h enquanto o C_{70} tem alguns anéis hexagonais adicionais ao longo de uma linha equatorial, e, portanto, possui um estrutura mais alongada pertencente à simetria D_{5h} [49].

Devido às simetrias distintas, as propriedades eletrônicas e vibracionais desses dois fullerenos são bastante diferentes. Por exemplo, o C_{60} tem um baixo coeficiente de absorção na faixa visível do espectro, resultando numa fraca contribuição para a fotocorrente gerada em dispositivos fotovoltaicos. Por outro lado, C_{70} tem uma forte absorção nessa faixa, levando a uma maior geração de éxciton e um consequente aumento da fotocorrente. Este efeito ocorre apesar de ambos os fullerenos terem aproximadamente o mesmo *gap* óptico (aproximadamente 1,76eV). A explicação reside na simetria do C_{70} que quebra a degenerescência de muitas transições eletrônicas no espectro de absorção do C_{60} [50]. Além disso, as transições eletrônicas com baixa energia derivada da excitação HOMO→LUMO são proibidas por simetria para o C_{60} porque envolvem estados com a mesma paridade (h_u para o orbital HOMO e t_{1u} para o LUMO) [50]. Em contraste, as simetrias dos dois orbitais moleculares não ocupados de mais baixa energia e dos dois orbitais ocupados de maior energia do C_{70} dão origem a estados excitados permitidos por dipolo [50]. Assim, esta molécula tem um maior número de transições permitidas na faixa do espectro visível, em comparação com o C_{60} (a influência das propriedades dos fullerenos no funcionamento de dispositivos fotovoltaicos será discutida com maiores detalhes no capítulo 5 desta tese).

No que diz respeito ao processamento dos fullerenos, a baixa solubilidade desses materiais impõe certas restrições para a deposição de filmes finos, uma vez que exige o uso de técnica de evaporação térmica. Esse problema foi resolvido com a síntese de um derivado de fullereno, o [6,6] – fenil ácido butírico C_{61} metil – éster (PCBM, estrutura mostrada na Figura 2-7 – esquerda) [51, 52] que é solúvel em solventes orgânicos, possibilitando que esse derivado de fullereno seja depositado a partir de solução. As propriedades optoeletrônicas desses derivados de fullereno são muito semelhantes aos

seus precursores. Portanto esses materiais derivados de fulereno (PCBM e PC71BM) se tornaram os materiais de referência no estudo de dispositivos fotovoltaicos.

2.2. Arquitetura e caracterização dos dispositivos.

2.2.1. A arquitetura dos dispositivos e a dissociação dos pares elétron-buraco.

Os primeiros dispositivos fotovoltaicos que utilizam material orgânico como camada ativa foram construídos na chamada estrutura em sanduíche, constituída de uma monocamada de um material orgânico entre os eletrodos. Estes dispositivos mostraram uma eficiência desencorajadora (muito menor do que 1%) [36, 53]. Este fraco desempenho é devido à baixa fotocorrente gerada quando os materiais orgânicos são utilizados como camada ativa, uma vez que estes materiais têm uma baixa constante dielétrica ($\epsilon \sim 2-4$, enquanto para o silício $\epsilon \sim 12$). Por esse motivo, a excitação ótica não gera portadores carga livres, mas pares elétron-buraco ligados por uma atração coulombiana. Esses pares elétron-buraco (éxcitons) têm uma energia de ligação em torno de 0,3eV [54, 55], uma ordem de magnitude maior do que a energia térmica média à temperatura ambiente ($k_B T \sim 0.02\text{eV}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura). A energia de ligação para éxcitons em Si é de cerca de 0,0025eV, portanto, a energia térmica média é suficiente para dissociar os éxcitons, gerando portadores de carga livres. Assim sendo, a taxa de dissociação éxciton é muito baixa quando uma única camada orgânica é utilizada [56].

Para resolver o problema da baixa taxa de dissociação de éxcitons, heterojunções compreendendo dois materiais orgânicos semicondutores diferentes, com um alinhamento apropriado dos níveis de energia (o significado do alinhamento nível de energia será discutido ainda nesse capítulo) foi proposto para fornecer uma interface para a dissociação dos éxcitons. [57]. O primeiro dispositivo fotovoltaico orgânico usando uma heterojunção foi reportado por Tang [58], usando ftalocianina como material do tipo p (doador de elétrons) e um derivado de perileno como material tipo n (aceitador de elétrons), usando uma arquitetura denominada heterojunção em bicamada, como mostrado na Figura 2-8 a).

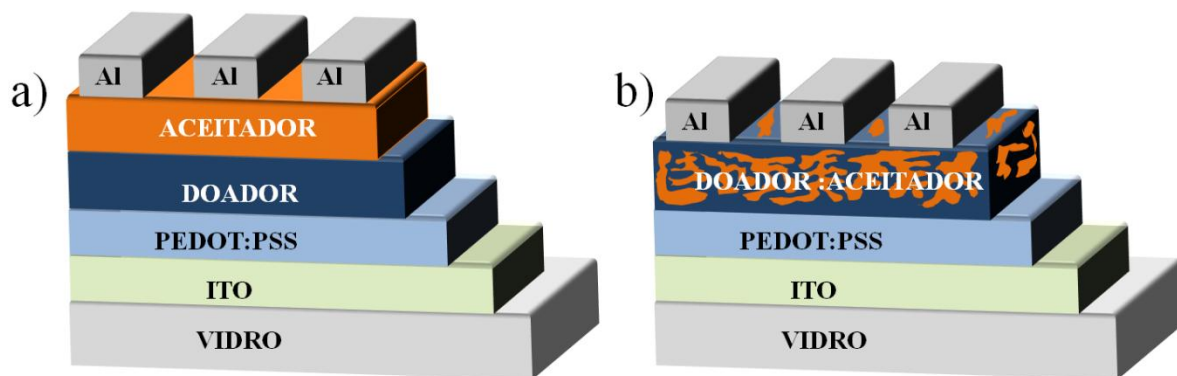


Figura 2-8 – Esquema de heterojunções usadas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. a) heterojunção em bicamada e b) heterojunção de volume.

Conforme discutido anteriormente, após a descoberta da transferência ultrarrápida de elétrons por Sariciftci e colaboradores, o fulereno C_{60} passou a ser o material mais usado em heterojunções para dispositivos fotovoltaicos [42].

O fulereno forma com os polímeros conjugados do tipo p um alinhamento de níveis de energia favorável para a transferência de elétrons do polímero fotoexcitado para o LUMO do C_{60} (o mesmo é válido para os fulerenos C_{70} e para os derivados solúveis PCBM e PC71BM), conforme mostrado na Figura 2-9. Além disso, a diferença de energia entre o HOMO do doador e o HOMO do C_{60} forma uma barreira de energia para a transferência do buraco, confinando-o no estado eletrônico do material doador.

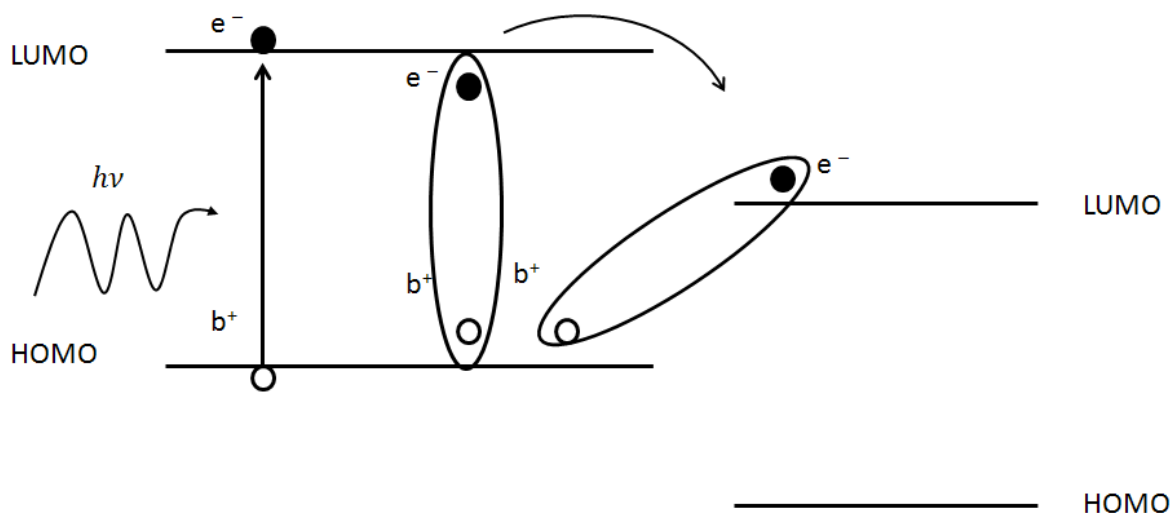


Figura 2-9 – Ilustração do alinhamento dos níveis de energia entre o material doador (esquerda) e o fulereno (direita) e o processo de transferência de elétron. Na figura e^- e b^+ representam os portadores de carga negativa (elétron) e positiva (buraco) gerados por excitação ótica.

A transferência de elétron e o confinamento do buraco no material doador aumenta a separação dos portadores de carga, reduzindo a energia de ligação do éxciton.

Retornando à arquitetura em bicamada, este tipo de heterojunção tem alguns problemas intrínsecos. Como os éxcitons devem alcançar a interface doador/aceitador para serem dissociados, apenas os éxcitons gerados a uma distância dentro do seu comprimento de difusão (~10nm [59-61]) serão convertidos em portadores de carga livres. Por esta razão, a camada ativa deve ser fina (em torno de 20 nm). Outro ponto importante é a baixa solubilidade do fulereno em solventes orgânicos, o que faz necessária a utilização da técnica de evaporação para a deposição da camada aceitadora de elétrons.

Após a síntese do PCBM, a heterojunção doador:aceitador pode ser processada a partir da mesma solução, resultando numa estrutura nomeada heterojunção de volume (BHJ – do inglês “*Bulk Heterojunction*”) como representado na Figura 2-8 b).

A heterojunção de volume tem a vantagem de se processar o doador e o aceitador na mesma etapa de produção do dispositivo, evitando a utilização de evaporação térmica. No entanto, também tem algumas desvantagens. Por exemplo, o controle da morfologia final do filme é uma tarefa difícil [62-64]. Uma mistura não ideal dos materiais doador e do PCBM irá produzir perdas associadas à recombinação de éxciton, fazendo com que a eficiência do dispositivo seja comprometida. Outro ponto é que o PCBM tem uma estabilidade química baixa, exigindo ser processado em atmosfera inerte.

No entanto, os dispositivos BHJ têm apelo tecnológico, uma vez que há a possibilidade de construção de dispositivos com grandes áreas, usando técnicas de deposição compatíveis com a produção em grande escala, como por exemplo, a deposição de rolo-para-rolo [65, 66].

Embora a heterojunção em bicamada não seja a arquitetura mais atrativa para produção em larga escala de dispositivos com grandes áreas, ela é muito interessante para a compreensão da física fundamental uma vez que ela possibilita um melhor entendimento dos processos que regem o funcionamento do dispositivo.

É importante mencionar que existem outros tipos de heterojunção, como as células Tandem [67, 68] e heterojunções híbridas usando nanopartículas metálicas [69-72]. Estes tipos de heterojunções estão fora do escopo dos trabalhos relatados nesta tese de doutorado e nenhum detalhe adicional sobre eles será discutido.

2.2.2. Caracterização elétrica de dispositivos fotovoltaicos.

Antes de iniciar a discussão sobre a caracterização de dispositivos, é importante ter uma visão geral sobre os princípios de funcionamento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos. A conversão da luz em corrente elétrica em um dispositivo fotovoltaico orgânico segue os seguintes passos [73]:

- i. Absorção de fótons e a geração de pares elétron-buraco ligados (éxcitons).
- ii. Difusão dos éxcitons até chegar a um centro de dissociação (isto é, a interface doador:aceitador em heterojunções ou a interface com o eletrodo metálico em monocamadas).
- iii. Separação dos portadores de carga. No caso de heterojunções doador:aceitador a transferência ultra-rápida de elétrons entre o doador e o fulereno desempenha o papel importante no desempenho dos dispositivos.
- iv. Transporte dos portadores de carga e a coleta dos mesmos pelos respectivos eletrodos, buracos no eletrodo transparente (ânodo) e elétrons no eletrodo metálico (cátodo).

De acordo com os passos acima citados a eficiência de conversão de luz em fotocorrente depende da fração dos fótons absorvidos (η_{abs}), a fração de éxcitons dissociado (η_{diss}) e a fração das cargas separadas, que são recolhidas pelos eletrodos (η_{colec}). A combinação de todos esses passos pode ser expressa por [73]:

$$\eta_j = \eta_{abs} \times \eta_{diss} \times \eta_{colec} . \quad (1)$$

Os portadores de carga fotogerados precisam de uma diferença de potencial para serem transportados para os eletrodos. Esta função é exercida pelo potencial elétrico interno, resultante da diferença de potencial eletroquímico dos materiais, chamado de potencial de “build-in” (V_{bi}), resultando em uma densidade de corrente mesmo sem a aplicação de uma diferença de potencial externo. Essa densidade de corrente recebe o nome de densidade de corrente de curto-circuito (J_{sc}). Quando uma voltagem externa é aplicada ao dispositivo, é possível chegar a uma condição em que essa diferença de

potencial aplicada suprime o fluxo de corrente, esta tensão é chamada a tensão do circuito aberto (V_{oc}). A física por trás do J_{sc} e V_{oc} será discutida na sequência.

É possível obter J_{sc} e de V_{oc} a partir de uma medida elétrica, obtendo a curva J - V sob iluminação. A Figura 2-10 mostra uma curva J - V obtida para um dispositivo real (em vermelho) e uma curva J - V de um dispositivo ideal (curva gerada pela eq. 4).

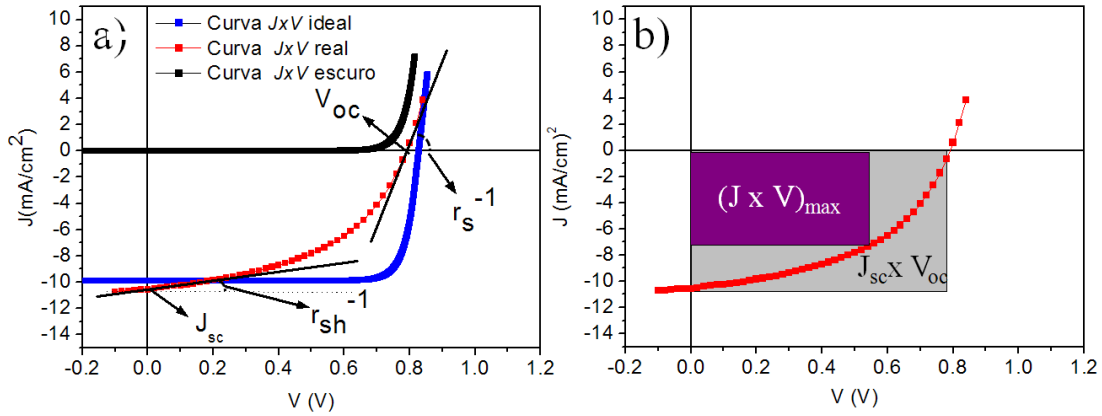


Figura 2-10 – Curva J - V mostrando: a) os parâmetros usados para descrever o funcionamento do dispositivo e b) a relação entre $J_{sc} \times V_{oc}$ e $(J \times V)_{max}$.

Na Figura 2-10 a) as grandezas J_{sc} e V_{oc} estão indicadas e a Figura 2-10 b) indica a relação entre o ponto de máxima potência (PMP) obtido pelo produto $(J \times V)_{max}$ e a potência nominal do dispositivo dada pelo produto $J_{sc} \times V_{oc}$. A razão entre esses dois produtos é conhecida como fator de preenchimento (FF – do inglês “*Fill Factor*”) como indica a expressão abaixo:

$$FF = \frac{(J \times V)_{max}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (2)$$

A eficiência de conversão de energia (PCE – do inglês “*Power Conversion Efficiency*”) é definida como a razão entre o PMP e a potência de luz incidente, como mostra a equação abaixo, onde P_{in} é a potência da luz incidente:

$$PCE = \frac{(J \times V)_{max}}{P_{in}} = FF \times \frac{J_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (3)$$

No lado direito da equação 3 o PCE é expressa em termos dos parâmetros nominais do dispositivo, J_{sc} e de V_{oc} , bem como do FF obtidos da curva J - V sob iluminação.

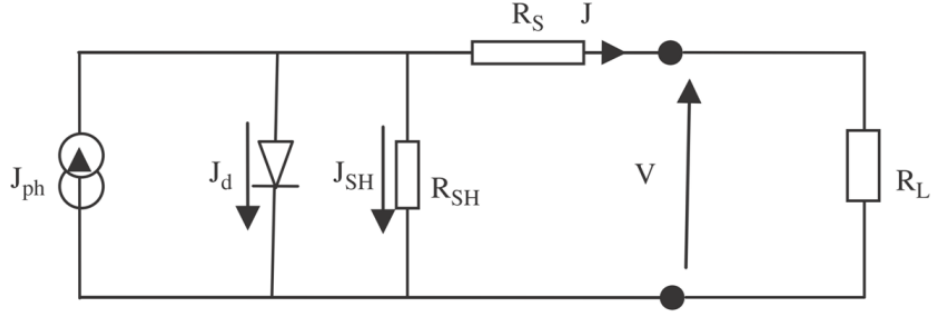


Figura 2-11 – Esquema do circuito equivalente para um dispositivo fotovoltaico sob iluminação, de acordo como modelo de um diodo. Figura extraída da Ref. [56].

A curva característica do dispositivo fotovoltaico, medida sem iluminação, mostrada na Figura 2-10, pode ser modelada utilizando um circuito elétrico equivalente (ver Figura 2-11) formado por um diodo e duas resistências elétricas. Quando a voltagem aplicada for superior à tensão de limiar característica do diodo, uma densidade de corrente J é observada. Esta J é modelada utilizando a equação de diodo dado por [74]:

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T} \right)} - 1 \right], \quad (4)$$

onde J_0 é a densidade de corrente de saturação reversa do diodo. Sob iluminação, um termo adicional deve ser inserido na equação (4), a fim de descrever a presença de uma densidade de corrente fotogerada J_{ph} , resultando em:

$$J = J_0 \left[e^{\left(\frac{qV}{k_B T} \right)} - 1 \right] - J_{ph}. \quad (5)$$

No entanto, este modelo não consegue descrever um dispositivo real, quando as perdas devido à resistência elétrica dos materiais usados na construção do dispositivo, bem como a resistência de contato se tornam relevantes. Neste caso, uma resistência em série (R_s) deve ser incluída para descrever uma queda de tensão associada a estas perdas ($V = V_j - R_s I$) [75, 76]. A corrente de fuga é levada em conta pela inclusão da resistência em paralelo no circuito equivalente. Esta resistência é chamada de resistência “shunt” (R_{sh}) [77, 78]. O circuito equivalente completo para o modelo de único diodo é apresentado na Figura 2-11.

A densidade de corrente passa a ser então, determinada pela equação [56, 75, 76]:

$$J = J_{ph} - \frac{V + JR_s}{R_{sh}} - J_0 \left\{ e^{\left[\frac{q}{nk_B T} (V + JR_s) \right]} - 1 \right\}. \quad (6)$$

Na equação (6) n leva em conta o fato de que o dispositivo não se comporta como um diodo ideal, sendo conhecido como fator de idealidade (para um diodo ideal $n = 1$).

As resistências R_s e R_{sh} estão relacionadas com a inclinação de retas tangentes à curva J - V (como indicado na Figura 2-10 a)), nos pontos $V = V_{oc}$ and $V = 0$, respectivamente, pelas equações:

$$R_s(V = V_{oc}) \propto \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}, \quad (7)$$

e

$$R_{sh}(V = 0) \propto \left(\frac{dJ}{dV} \right)^{-1}. \quad (8)$$

A resistência R_s depende da resistividade dos materiais que constituem a camada ativa do dispositivo (polímero + fulereno), bem como da resistência de contato e os materiais orgânicos e os eletrodos. Por estas razões, está relacionada com as perdas de J_{sc} . Assim, é desejável que essa resistência R_s ser tão baixa quanto possível (no caso ideal $R_s = 0$). A resistência R_{sh} está relacionada aos processos de recombinação e com eventuais curtos circuitos, sendo responsável por perdas de V_{oc} . Para reduzir estas perdas o valor de R_{sh} deve ser tão alto quanto possível (para o caso ideal $R_{sh} \rightarrow \infty$). Como se pode observar na Figura 2-10 a), altos valores de R_s e baixos valores de R_{sh} também diminui o FF, comprometendo o PCE.

Tendo em mente como os dispositivos fotovoltaicos orgânicos são caracterizados se faz importante uma análise dos fenômenos que estão por trás do J_{sc} e V_{oc} .

A J_{sc} está diretamente ligada ao perfil de absorção de luz pelos materiais utilizados para compor a heterojunção doador:aceitador. Como C_{60} e seus derivados têm uma fraca absorção na faixa do espectro visível e infravermelho próximo (N-IR) [79, 80], a maior contribuição para a fotocorrente é, geralmente, considerada como proveniente do espectro de absorção material do doador. No entanto, a suposição de que o fulereno não contribui para a fotocorrente pode não ser completamente verdadeira. A

contribuição do C₆₀ para a absorção de fótons será discutida em mais detalhes nos capítulos destinados à discussão de resultados da presente tese (Capítulo 5).

Uma caracterização importante de como o perfil de absorção do material contribui para a fotocorrente é a eficiência quântica externa (EQE) ou IPCE (do inglês – “*Incident Photon to Current Efficiency*”). EQE é essencialmente a razão entre a densidade de elétrons coletados no eletrodo pela densidade de fótons incidentes.

A densidade de fótons incidentes pode ser expressada por:

$$N_{ph} = \frac{I_\lambda \lambda}{hc}, \quad (9)$$

onde I_λ é a intensidade da luz incidente (dada em Watts.cm⁻²) e λ é o comprimento de onda. A densidade de elétrons coletados é expressa em função J_{sc} da seguinte forma:

$$N_q = \frac{J_{sc}}{q}, \quad (10)$$

com J_{sc} em A.cm⁻².

Finalmente, o EQE é a razão entre N_q e N_{ph} :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{q} \times \frac{hc}{I_\lambda \lambda} = 1240 \frac{J_{sc}}{\lambda \times I_\lambda} \quad (11)$$

Fica evidente que o EQE é uma medida da resposta espectral do dispositivo e é esperado que o seu comportamento siga o perfil de absorção dos materiais usado na camada ativa.

Conforme citado anteriormente, o V_{oc} é a tensão necessária para suprimir a densidade de corrente nos dispositivos sob iluminação. Em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, o V_{oc} é proporcional à diferença de energia entre o HOMO do material doador e o LUMO do material aceitador, de acordo com a equação empírica abaixo [81]:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} (|HOMO_{donor}| - |LUMO_{acceptor}| - 0,3). \quad (13)$$

O fator de 0,3 na equação (13) é inserido para levar em conta diferentes tipos de perdas. Este valor foi obtido empiricamente após um estudo envolvendo mais de 20 materiais de doadores diferentes [81]. Uma expressão mais geral para a equação (13) foi proposta recentemente. Supondo-se que a recombinação em $V = V_{oc}$ é predominantemente bimolecular e que a absorção é a mesma em toda a camada ativa, a

equação (13) pode ser escrita em termos do coeficiente de taxa de recombinação γ como segue:

$$V_{oc} = \frac{1}{q} \left(|HOMO_{donor}| - |LUMO_{acceptor}| - k_B T \ln \left(\frac{G}{\gamma N_h N_e} \right) \right), \quad (14)$$

onde G é uma constant e $N_h(N_e)$ e a densidade de buracos (elétrons).

As perdas de V_{oc} estão relacionadas com a densidade de corrente J_0 e podem ser facilmente observadas examinando a equação derivada a partir do modelo de circuito equivalente. Tendo em mente que o V_{oc} é a tensão para o qual J é zero, e a imposição de $R_s \rightarrow 0$ e $R_{sh} \rightarrow \infty$ na equação 6, é possível encontrar uma relação entre o V_{oc} e a densidade de corrente reversa no escuro J_0 , como mostra a equação abaixo:

$$V_{oc} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{J_{ph}}{J_0} + 1 \right) \quad (15)$$

Em um estudo usando a heterojunção pentaceno/C₆₀, Potscavage e colaboradores propuseram uma dependência exponencial de J_0 com a temperatura [82, 83]:

$$J_0 = J_{00} e^{\left(\frac{-\Delta E_{H-L}}{nk_B T} \right)}. \quad (16)$$

Nessa expressão J_{00} é uma densidade de corrente relacionada com processos de recombinação e ΔE_{H-L} é a energia de ativação. O mesmo comportamento foi observado em outro estudo utilizando heterojunções formadas por moléculas pequenas e C60 [84]. De acordo com estes estudos, a energia térmica pode ativar portadores de carga resultando em um aumento no valor de J_0 . A densidade de corrente termicamente ativada tende a aumentar quando que a energia de ativação diminui. Como consequência, quando o HOMO do dador está energeticamente perto do LUMO do aceitador um aumento em J_0 é esperado, resultando num decréscimo no V_{oc} .

Além disso, quando HOMO do doador e LUMO do aceitador estão energeticamente perto, eles podem sofrer hibridização levando a um conjunto de estados eletrônicos chamados de estados de transferência de carga (CT – do inglês “*Charge Transfer States*”), reduzindo o ΔE_{H-L} . Os estados CT podem ser observados pelo surgimento de uma banda de absorção em energias abaixo do gap do material usado na camada ativa. Esses estados CT podem ser responsáveis por perdas de V_{oc} .

A relação entre essa banda de absorção abaixo do gap do material foi demonstrado por Vandewal e colaboradores em um estudo onde várias heterojunções doador:aceitador foram consideradas [85, 86]. Usando o princípio do balanço detalhado eles estabelecem uma ligação entre a eficiência quântica externa de eletroluminescência (EQE_{EL}) e a eficiência quântica externa fotovoltaica (EQE_{PV}). Como a eficiência quântica externa fotovoltaica pode trazer informações sobre a contribuição dos CT para a fotocorrente gerada, esta é uma maneira muito interessante para investigar sua influência no V_{oc} . A equação do balanço detalhado para esse caso é dada por:

$$J_0 \times EQE_{EL}(E) = q \times EQE_{PV}(E) \times \phi_{BB}(E), \quad (17)$$

onde ϕ_{BB} é o espectro de radiação de corpo negro a 300K, integrada sobre todos os ângulos de incidência possíveis e a dependência das grandezas com E indica dependência com a energia. Isolando J_0 e integração em todas as energias é possível encontrar a seguinte expressão:

$$J_0 = \frac{q}{EQE_{EL}} \int EQE_{PV}(E) \times \phi_{BB}(E) dE. \quad (18)$$

A partir desta equação 18, e tendo em mente que a presença dos CTs irá aumentar a faixa do espectro de absorção devido à banda de absorção em baixas energias, é possível ver que esta é verdadeiramente uma origem de perdas de V_{oc} (a dependência do V_{oc} com J_0 é dada pela eq. 15).

Por outro lado, os estados CT também são responsáveis por uma transferência de carga em estado fundamental (isto é, transferência de carga induzida pela interação entre orbitais eletrônicos ocupados e não ocupados das moléculas e não por excitação) do material doador para o aceitador. Este efeito contribui para a formação de um dipolo no estado fundamental na interface doador:aceitador, como já se demonstrou em alguns trabalhos prévios [45, 87].

De acordo com o modelo proposto por Arkhipov, Heremans e Bässler [88] e estendido por Koehler e colaboradores [89] e Baranovskii [90], quando um éxciton atinge a interface doador:aceitador, estes dipolos criam uma barreira de energia para o buraco, confinando-a na cadeia do polímero mais próximo da interface, enquanto o elétron é transferido para o C_{60} . Este efeito aumenta a distância entre os portadores e carga ligados por interação Coulombiana, reduzindo a energia de ligação, o que ajuda o processo de dissociação. Vale a pena citar que os CT não são a única contribuição para

os dipolos formados no estado fundamental. Efeitos de polarização devido à sobreposição de orbitais ocupados do doador e do aceitador, bem como o acoplamento dos dipolos permanente, como no caso de um polímero e PCBM [87] também são responsáveis pelo surgimento desses dipolos.

Com base na discussão desta seção em relação à origem do V_{oc} e J_{sc} é possível concluir que a eficiência de um dispositivo fotovoltaico é fortemente dependente da morfologia do filme fino, uma vez que um bom empacotamento dos materiais é desejado para garantir boas propriedades de transporte e um contato íntimo entre doador e aceitador é também importante para melhorar a dissociação éxciton, levando a altos valores de J_{sc} e V_{oc} .

2.3. Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons aplicada à caracterização de filmes poliméricos.

A Espectroscopia de Aniquilação de Pósitrons (PAS – do inglês “*Positron Annihilation Spectroscopy*”) é uma ferramenta poderosa para investigar a morfologia de filmes finos uma vez que esta é uma técnica experimental sensível a defeitos estruturais bem como a presença e espaços vazios (porosidade) do filme [91]. Porém, até o presente momento, é uma técnica pouco utilizada na caracterização de materiais orgânicos.

Esta técnica se baseia na aniquilação de um positron (e^+) implantado no interior do filme com a sua anti-partícula, os elétrons (e^-) que pertencem à estrutura eletrônica do material. O principal canal de recombinação é a aniquilação gerando dois fótons, dado por:

$$e^+ + e^- \rightarrow \gamma_1 + \gamma_2, \quad (19)$$

onde $\gamma_{1(2)}$ são os dois fótons de radiação gama gerados quase que em direção oposta (exatamente em direção oposta apenas se as duas partículas estiverem em repouso), obedecendo o princípio de conservação de energia e conservação do momento [92]. Há quatro medidas diferentes que podem ser feitas usando PAS: tempo de vida de pósitron, “alargamento” Doppler, a e correlação angular [92]. Como o “alargamento” Doppler foi a única técnica usada para caracterizar os materiais orgânicos usados nessa tese, cujos resultados serão apresentados oportunamente, as outras técnicas não serão discutidas nesse texto.

A medida de “alargamento” Doppler é baseada na análise da mudança de energia do fóton de energia 511KeV (energia característica de aniquilação com as

partículas em repouso) originada pelo processo de aniquilação. Esta mudança de energia é provocada pelo *momentum* do elétron com o qual o pósitron sofre aniquilação. Dependendo da energia da entrada de pósitrons, esta anti-partícula tem diferentes profundidades de penetração. Uma vez implantado no interior do filme fino, após um processo de estabilização térmica, o pósitron interage com a estrutura eletrônica do ambiente que o cerca e, eventualmente, sofre o processo de aniquilação. O desvio no *momentum* do fóton gerado no processo traz informações sobre a interação com elétrons de valência ou com elétrons de caroço.

Como mostrado na Figura 2-12, a distribuição das contagens de fótons γ em função da energia exibe um comportamento Gaussiano. As regiões sombreadas localizadas no centro da distribuição e na cauda de distribuição correspondem aos parâmetros S e W, respectivamente, como indicado na Figura 2-12. O parâmetro S corresponde a contagens com um pequeno desvio da energia 511keV, o que significa que essa aniquilação ocorreu com um elétron com baixo momentum (elétrons de valência)

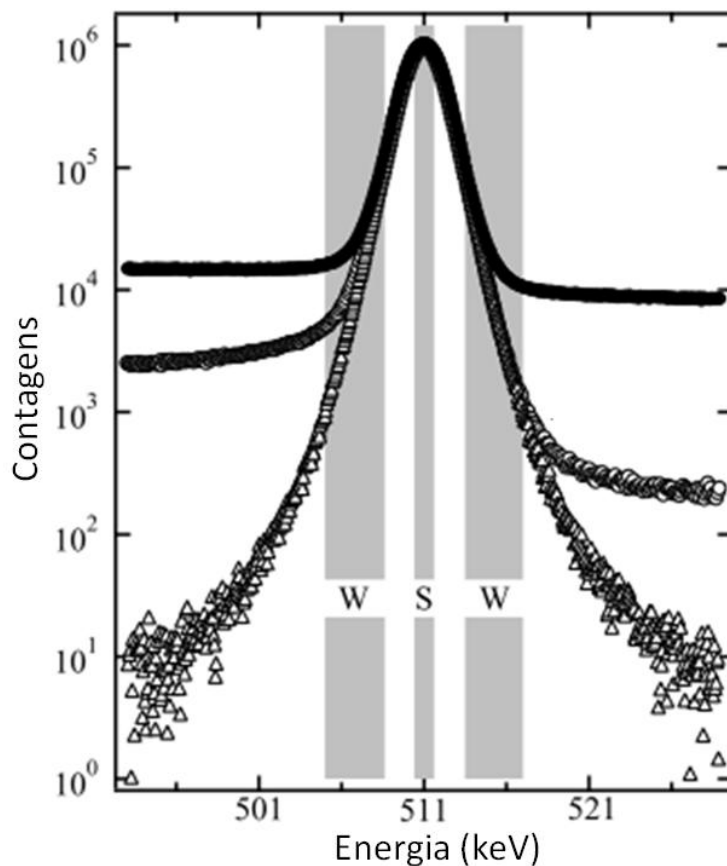


Figura 2-12 – Espectro de Alargamento Doppler com a definição dos parâmetros S e W. Extraído da Ref. [91].

O parâmetro W é obtido a partir da contagem de aniquilações com elétrons com grande *momentum*, resultando em um desvio maior da energia 511 keV. Por esta razão, o parâmetro W está associado com a aniquilação com elétrons de caroço.

A análise destes dois parâmetros em função da energia de implantação dos pósitrons (ou como uma função da voltagem de aceleração, como é mais comumente apresentado), é uma ferramenta poderosa para sondar o empacotamento do material, uma vez que a presença de espaços vazios vai ser detectada por alterações em ambos os parâmetros S e W.

Como mostra a Figura 2-13, há uma alteração do parâmetro S e W para uma película de poliamida e de poliamina revestida sobre uma membrana porosa. Com o aumento da energia de implantação dos pósitrons, estes conseguem penetrar mais fundo nos filmes, sendo implantados em regiões mais profundas ao longo do volume dos filmes, interagindo com diferentes ambientes. Na Figura 2-13, as diferentes regiões da amostra são indicadas, o que mostra como os parâmetros S e W são afetados quando a densidade eletrônica muda.

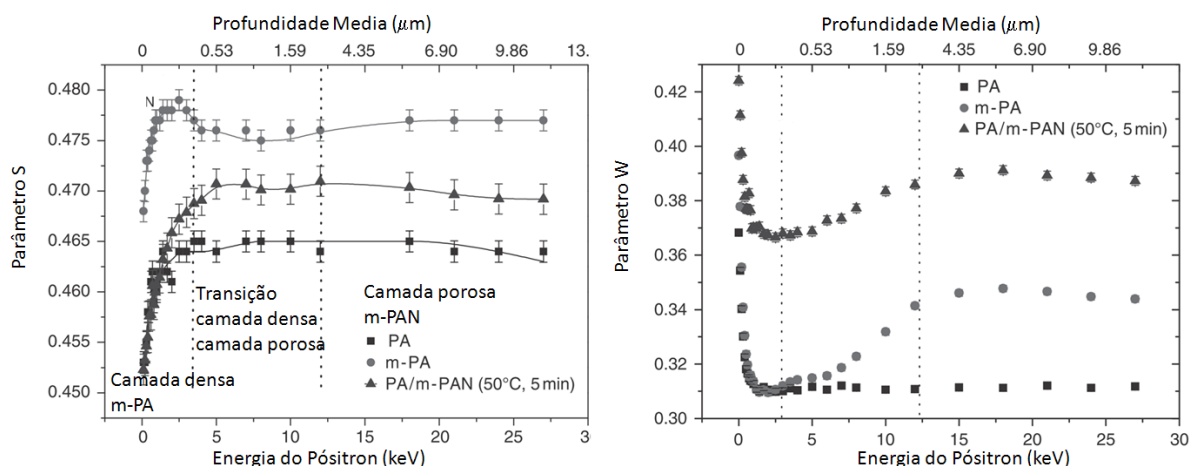


Figura 2-13 – Parâmetro S (esquerda) e parâmetro W (direita) para um filme de poliamida (PA), para uma membrana porosa de PA (m-PAN) e para uma bicamada de PA sobre m-PAN. Adaptada da Ref. [93].

Esta técnica é interessante para os materiais utilizados em dispositivos orgânicos, uma vez que o empacotamento dos materiais é um fator crucial para as propriedades de transporte de semicondutores orgânicos. Apesar do poder deste tipo de espectroscopia, esta é uma técnica muito restrita, uma vez que há poucos grupos ao redor do mundo com acesso a uma linha de aceleração de pósitrons. O uso de PAS para caracterização dos materiais usados e descritos nessa tese foi feito em colaboração com

o Grupo de Física Pósitron do Departamento de Física Aplicada da Aalto University, situada em Espoo – Finlândia.

Para maiores informações sobre PAS os leitores são encorajados a ver as referencias ref. [73, 76].

2.4. Simulação da estrutura eletrônica.

Uma ferramenta extremamente útil para estudar e para projetar novos materiais são os métodos de química quântica para a simulação da estrutura eletrônica e propriedades relacionadas. Métodos semi-empíricos e *ab initio* (primeiros princípios) têm sido usados nos últimos anos para se compreender o comportamento dos materiais orgânicos, bem como para prever propriedades de novos materiais. Por exemplo, Risko, McGehee e Bredas [94] usaram métodos semi-empíricos e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para dar uma perspectiva sobre as propriedades óticas e sobre o gap de energia de polímeros candidatos a camada ativa em OPV. Phillips, Zheng, Geva e Dunietz [95] estudaram um conjunto de materiais orgânicos bem conhecidos dando algumas regras para a predição da estrutura eletrônica dos materiais, apontando um desenho racional de novos materiais.

Em trabalhos anteriores usamos a teoria DFT independente e dependente do tempo (TD-DFT) bem como métodos semi-empíricos para simular a estrutura eletrônica de copolímeros doador-aceitador com o objetivo de compreender como a combinação de diferentes grupos químicos influencia na estrutura das cadeias e em seu espectro de absorção [96-98]. Estudamos também o complexo doador-aceitador formado entre materiais tradicionalmente usados em OPVs, P3HT e C60 ou PCBM [45, 87]. Seguindo esta metodologia, foram adicionados alguns estudos teóricos sobre a descrição da estrutura eletrônica dos materiais utilizados para nesta tese. No entanto, é útil primeiramente revisar de forma breve as bases teóricas desses métodos. Para maiores detalhes, recomendamos o leitor com as referências e para o desenvolvimento de métodos, recomenda-se a leitura das referências [93, 94].

A descrição de sistemas moleculares se tornou possível com o desenvolvimento de teorias de aproximação que viabilizaram a solução de um problema de muitos corpos de uma forma simplificada, como por exemplo, a aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hückel e o método de Hartree-Fock, os dois últimos baseados no teorema variacional. Os métodos aproximativos podem ser classificados como métodos de

mecânica molecular (esse um método clássico), métodos *ab initio* e métodos semi-empíricos [99].

Embora o método Hartree-Fock seja bastante poderoso e muito utilizado, ele não leva em conta a correlação eletrônica. Além disso, o número de integrais a serem calculadas escala com o número de funções de base usadas. Dessa forma, a precisão dos resultados e o custo computacional são fatores limitantes para o uso desse método em sistemas com muitos átomos. Algumas aproximações adicionais podem ser inseridas para minimizar os esforços computacionais e melhorar a concordância entre dados experimentais e simulações. Essas aproximações adicionais dão origem aos métodos semi-empíricos. Nesses métodos algumas das integrais eletrônicas que precisam ser calculadas são negligenciadas outras são parametrizadas por dados experimentais ou por simulações mais precisas.

Um método alternativo ao de Hartree-Fock e aos semi-empíricos é a Teoria do Funcional da Densidade [100]. Essa teoria trata as propriedades a serem estudadas como um funcional da densidade eletrônica ρ . A maneira como os funcionais podem ser escritos confere a esse método uma grande versatilidade, permitindo a inclusão da correlação eletrônica.

Os pontos mais importantes desses métodos citados serão discutidos em maiores detalhes nessa seção. Antes, porém, é interessante uma breve revisão do método variacional, baseado no qual estão construídos os demais métodos a serem discutidos.

2.4.1. Método Variacional.

A descrição de um sistema molecular usando o formalismo da mecânica quântica consiste em resolver a equação de Schrödinger para o sistema em questão e obter seus auto-estados e suas auto-energias para a molécula. Em outras palavras, obtendo a função de onda molecular, podemos obter todas as outras propriedades do sistema. Essa função de onda é obtida através da solução da equação de Schrödinger independente do tempo, dada por:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (20)$$

onde H é o operador Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema, Ψ é a função de onda molecular e E é a auto-energia. O operador Hamiltoniano da equação (20) pode ser escrito como:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2}\sum_i\nabla_i^2 + \left(\sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha}\sum_i\frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}\right). \quad (21)$$

Na equação (21), o primeiro e o terceiro termos correspondem à energia cinética dos núcleos e à energia de repulsão entre os núcleos. O segundo e o quinto termos são a energia cinética dos elétrons e a energia de repulsão entre os elétrons, enquanto que o quarto termo corresponde à energia atrativa entre os núcleos e os elétrons. Levando em conta o fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e, portanto, muito mais lentos, é possível desprezar instantaneamente seu movimento, descartando o termo de energia cinética dos núcleos e acrescentando uma simplificação adicional no termo de atração entre elétrons e núcleos, uma vez que os núcleos estarão com seu movimento congelado. Com essa aproximação, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [101], a dinâmica de elétrons e núcleos pode ser desacoplada e o Hamiltoniano reescrito como a soma de um Operador Hamiltoniano eletrônico e um termo de interação entre os núcleos:

$$H = H_{el} + V_{NN}, \quad (22)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico H_{el} é dado por:

$$H_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i\nabla_i^2 + \left(-\sum_{\alpha}\sum_i\frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i\sum_{j>i}\frac{e^2}{r_{ij}}\right), \quad (23)$$

e o termo de interação entre os núcleos é:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (24)$$

O método variacional é uma ferramenta muito útil para se obter uma solução aproximada para esse tipo de problema, uma vez que a função de onda Ψ não pode ser encontrada de forma exata. Esse método está baseado no teorema variacional, o qual garante que, para toda função Ψ bem comportada e que obedeça às condições de contorno do problema, o valor médio da energia (E) será sempre maior que o valor real da energia do estado fundamental (E_0), ou seja, o valor médio da energia quando calculado usando uma função de onda que não é a exata, será sempre maior que valor exato. Isso é representado através da seguinte desigualdade:

$$E = \frac{\langle \psi' | H | \psi' \rangle}{\langle \psi' | \psi' \rangle} \geq E_0. \quad (25)$$

A equação (25) é o passo inicial para a construção do método variacional, pois podemos usar uma função de onda tentativa e ajustar um parâmetro para que a energia seja mínima. Para isso, a função de onda aproximada pode ser escrita como uma combinação linear de funções de base da seguinte forma:

$$\psi = \sum_i^N c_i \phi_i, \quad (26)$$

onde os ϕ_i são as funções de base conhecidas. Usando, por exemplo, os coeficientes c_i como parâmetros variacionais, resta buscar a função ψ que obedece a equação:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad (27)$$

Resolvendo as i equações para os coeficientes c_i , temos a função de onda ψ como uma solução aproximada do problema.

2.4.2. Método Hartree-Fock.

O método Hartree-Fock (HF) [102] foi desenvolvido para resolver de forma aproximada as equações da mecânica quântica para sistemas de muitos corpos, onde as partículas em questão são férmions, como por exemplo os elétrons. Esse método é muito utilizado em física atômica e molecular, uma vez que os problemas de átomos hidrogenóides e da molécula de hidrogênio ionizada, H_2^+ (ambos problemas de um elétron) são os únicos em que a equação de Schrödinger pode ser resolvida de forma exata.

Trata-se de um método autoconsistente no qual se busca encontrar a função de onda ψ de um sistema de muitos elétrons, na aproximação de Born-Oppenheimer, usando o teorema variacional, como descrito na seção anterior. A função de onda ψ é escrita como um produto antissimétrico de spin-orbitais atômicos, podendo ser escrita na forma de um determinante, conhecido como Determinante de Slater (dado pela equação (28)), para garantir que o princípio de exclusão de Pauli seja atendido.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\omega}) & \phi_2(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\omega}) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1, \boldsymbol{\omega}) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\omega}) & \phi_2(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\omega}) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2, \boldsymbol{\omega}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\omega}) & \phi_2(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\omega}) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N, \boldsymbol{\omega}) \end{vmatrix}. \quad (28)$$

Na expressão acima ϕ_i são os spin-orbitais (funções das coordenadas espaciais (\mathbf{r}_i) e de spin ($\boldsymbol{\omega}$)) e $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é uma constante de normalização. A simplificação introduzida pela aproximação do determinante único consiste em substituir o problema de se encontrar uma função de onda que depende de N coordenadas pelo problema de se encontrar N funções de onda de um elétron.

A expressão para a energia eletrônica nesse método dada por:

$$E_{HF} = \langle \psi | H_{el} + V_{NN} | \psi \rangle. \quad (29)$$

Os spin-orbitais podem ser escritos como um produto entre uma função das coordenadas espaciais e uma função das coordenadas de spin:

$$\phi = \begin{cases} \varphi(\mathbf{r})\alpha(\boldsymbol{\omega}), & \text{para spin up} \\ \varphi(\mathbf{r})\beta(\boldsymbol{\omega}), & \text{para spin "down"} \end{cases} \quad (30)$$

Considerando sistemas de camada fechada, isto é, um sistema com número par de elétrons, pode-se fazer uma soma sobre as coordenadas de spin, restando apenas a parte espacial. Fazendo essa soma e usando as expressões dadas pelas equações (23) e (24) para o operador Hamiltoniano eletrônico e para o operador energia potencial de interação entre os núcleos, respectivamente, a energia E_{HF} pode ser escrita como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (31)$$

sendo que as integrais de um elétron H_{ii} e as integrais de dois elétrons J_{ij} e K_{ij} , chamadas integrais de Coulomb e integrais de troca, respectivamente, são dadas pelas expressões:

$$H_{ii} = \left\langle \varphi_i(1) \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha i}}{r_{i\alpha}} \right| \varphi_i(1) \right\rangle, \quad (32)$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle, \quad (33)$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1) \varphi_i(2) \right\rangle. \quad (34)$$

Busca-se, então, por orbitais φ_i que minimizem a energia E_{HF} . Mostra-se que, para sistemas de camada fechada, os orbitais que atendem à condição anterior podem ser obtidos pela equação abaixo [103, 104].

$$F(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1), \quad (35)$$

onde F é o operador de Fock [105], que é escrito em termos dos operadores de Coulomb e de troca.

$$F(1) = H(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)], \quad (36)$$

A energia ε de cada orbital é obtida multiplicando ambos os lados da equação (35) por $\varphi_i(1)$ e integrando em todo o espaço. Somando sobre todos os $N/2$ estados duplamente ocupados, temos a expressão:

$$\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} H(1) + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (37)$$

Usando a expressão (37), a energia total, dada pela equação (31) pode ser escrita como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + v_{NN}. \quad (38)$$

Uma forma mais operacional de se resolver o problema de Hartree-Fock foi introduzida por Clemens C. J. Roothaan e George G. Hall [106, 107], propondo a expansão dos orbitais $\varphi_i(1)$ como uma combinação linear de um conjunto de funções de base χ_s , dada pela equação abaixo.

$$\varphi_i = \sum_{s=1}^N c_{si}\chi_s, \quad (39)$$

onde os c_{si} são os coeficientes da expansão, usados como parâmetros variacionais. As funções mais utilizadas em cálculos dos orbitais são as funções do tipo gaussianas cartesianas, devido à facilidade de se calcular as integrais de um e dois elétrons.

Introduzindo essa equação na equação de autovalores (equação 36), obtem-se a equação secular:

$$\det(F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0, \quad (40)$$

Essa expressão, após alguns passos de álgebra, pode ser escrita na forma matricial:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (41)$$

conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan, onde C é conhecida como matriz dos coeficientes e S é a matriz de sobreposição. Essas equações são resolvidas de forma autoconsistente como esquematizado na Figura 2-14 [108].

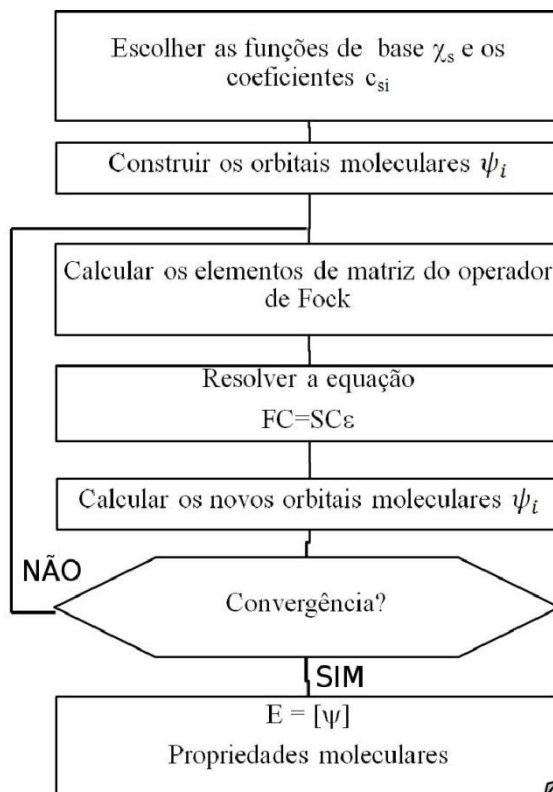


Figura 2-14 – Fluxograma do ciclo autoconsistente para a determinação da energia e das propriedades do sistema.

2.4.3. Teoria do funcional de Densidade.

Nesse método, a energia total do sistema é escrita não como um funcional da função de onda Ψ , como no método Hartree-Fock, mas como um funcional da densidade eletrônica ρ [100], definida por:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2. \quad (42)$$

Essa troca introduz uma grande simplificação, uma vez que a função de onda de um sistema contendo N elétrons é uma função de $3N$ coordenadas, enquanto a densidade eletrônica é uma função de apenas 3 coordenadas.

Os pilares desse método são os dois teoremas demonstrados por Hohenberg e Kohn em 1964 [109, 110]. O primeiro teorema mostra como pode ser determinado o potencial externo ao qual o sistema está sujeito.

Teorema 1: “O potencial externo $v(r)$ é determinado, a menos de uma constante aditiva, pela densidade eletrônica $\rho(r)$ ”.

A expressão para o potencial externo e, portanto, a prova desse teorema é obtida através do valor médio da energia, dado pela primeira parte da expressão (25).

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i(1) | \nabla_i^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1) \rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho]. \quad (43)$$

Os três últimos termos da expressão (43) estão relacionados com o potencial externo. Esse potencial é formado por dois termos clássicos, relacionados com atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron e por um termo não-clássico, chamado de potencial de troca-correlação, que pode ser obtido pela relação abaixo:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (44)$$

Aqui se pode ver claramente uma das vantagens desse método sobre o método Hartree-Fock, pois é possível a inclusão desse termo de troca-correlação de forma aproximada, o que torna os resultados obtidos por esse método mais precisos, pois, embora o termo de troca seja exato no método Hartree-Fock, o termo de correlação é negligenciado.

O segundo teorema mostra a forma de se obter os orbitais de Kohn-Sham (orbitais-KS), os quais são a solução do problema. Baseado no teorema variacional, esse teorema determina um limite inferior para o valor da energia $E_v[\rho(r)]$.

Teorema 2: “Para uma densidade eletrônica não exata $\rho'(r)$, de modo que $\rho'(r) \geq 0$, a energia E_0 do estado fundamental, obtida usando a densidade eletrônica exata $\rho(r)$, obedece a desigualdade:

$$E_v[\rho'(r)] \geq E_0.”$$

Dessa forma, conforme assegurado por esse teorema, podemos fazer o uso de uma função não exata para descrever os orbitais-KS, o que irá produzir uma densidade eletrônica $\rho'(r)$ não exata, e, ajustando um parâmetro variacional, determinar os orbitais-KS que minimizam o funcional E . Esse procedimento é feito de forma análoga

ao adotado no método Hartree-Fock, mostrando que os orbitais que extremizam o funcional obedecem a equação de auto-valor dada por:

$$F_{KS}\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1), \quad (45)$$

onde o operador F_{KS} , denominado operador de Kohn-Sham é dado por:

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{j=1}^N J_j(1) + v_{xc}[1], \quad (46)$$

sendo $J_j(1)$ o operador de Coulomb e v_{xc} dado pela equação (44), o operador de troca-correlação. Ainda de forma análoga ao método Hartree-Fock, usando a expansão introduzida por Roothaan (equação (39)), serão encontradas as equações a serem resolvidas de forma auto-consistente. A aproximação adicional inserido nesse método é a determinação do funcional de troca-correlação.

Existem várias aproximações para o termo de troca-correlação, as quais são comumente classificadas como aproximações de densidade local (LDA), aproximações de gradiente generalizado (GGA), dentre outras. Na aproximação LDA, o funcional de troca-correlação é escrito em termos da energia de troca e correlação de um elétron mergulhado em um gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica [111]. Nessa aproximação, a energia de troca-correlação é dada por:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3 r \epsilon_{xc}^{unif.}(\rho). \quad (47)$$

A aproximação GGA inclui uma dependência com o gradiente da densidade eletrônica, sendo, portanto, a energia E_{xc} dada por:

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3 r \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho). \quad (48)$$

Exemplos de funcionais da classe LDA são os funcionais de Slater (S) e o funcional escrito usando o funcional de Slater para o termo de troca e o funcional de Vosko-Wilk-Nusair para o termo de correlação (SVWN). Da classe GGA podem ser citados os funcionais BLYP, o qual é uma combinação dos funcionais de Becke-88 usado para o termo de troca e Lee-Yang-Parr para o termo de correlação e o funcional B3LYP, semelhante ao anterior exceto pelo fato de usar uma contribuição do funcional de Hartree-Fock para o termo de troca, motivo pelo qual é chamado de funcional híbrido. Maiores detalhes podem ser obtidos nas referências [105, 108, 110].

Construção dos dispositivos, caracterização dos materiais e dos dispositivos e discussão dos resultados.

Capítulo 3 Construção dos dispositivos, caracterização dos materiais e dos dispositivos.

Esse capítulo será dedicado à descrição dos procedimentos usados na produção dos filmes e dos dispositivos.

3.1 Preparação dos filmes de PSiF-DBT e caracterização ótica e morfológica (resultados discutidos no Capítulo 4).

- **Preparação dos filmes:**

Os filmes finos foram construídos usando o copolímero PSiF-DBT (comprado da empresa Lumtec), depositados pelo processo de “*spin-coating*” (ou centrifugação) em uma atmosfera de nitrogênio, a partir de uma solução de concentração $1,5\text{mgmL}^{-1}$ em o-diclorobenzeno, resultando em filmes com espessura de $(23 \pm 4)\text{nm}$. Foram preparados três grupos de amostras: um sem tratamento térmico, outro tratada a 100°C e um terceiro tratado a 200°C . Os tratamentos térmicos foram realizados em vácuo por 15 minutos. Como um tratamento alternativo ao tratamento térmico, também foi estudada a influência de um composto como aditivo, o 1,8 diiodeoctano (DIO). Nesse caso, uma fração em volume (1% v/v) de aditivo foi adicionada à solução e agitado por uma hora, sendo o filme depositado imediatamente após a agitação. Os filmes onde foi usando este tratamento com aditivo foram construídos seguindo o mesmo procedimento descrito acima, exceto o tratamento térmico.

- **Caracterização:**

Espectro UV-Vis foi obtido diretamente a partir dos filmes depositados sobre substrato de quartzo com um espectrômetro Shimadzu UV-2450, utilizando quartzo/ar como referência, na faixa de 190-800nm. As medidas de espessura foram realizadas usando um profilometro Dektak 150 (Veeco Instruments).

3.2 Construção dos dispositivos em estrutura de bicamada (resultados discutidos nos Capítulo 5 e 6).

Os dispositivos fotovoltaicos foram construídos e caracterizados conforme segue:

- **Preparação:**

Inicialmente um filme de poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT: PSS - Sigma-Aldrich) foi depositado sobre um substrato de vidro/óxido de

estanho e índio (ITO) previamente limpos e tratado termicamente a 100°C durante 15 minutos. O filme de PSiF-DBT foi depositado por centrifugação em atmosfera de N₂, a partir da solução descrita na seção anterior. Foram preparados quatro tipos de amostras diferentes: um sem tratamento térmico, um tratada a 100°C e o terceira tratada a 200°C e o quarto tipo de amostra usando o tratamento com DIO. Os tratamentos térmicos foram realizados em vácuo por 15 minutos. Em seguida, uma camada de 30 nm de C₆₀ (ou C₇₀) e 100nm de alumínio foram termicamente evaporado a uma pressão de 5×10^{-6} mbar. A estrutura do dispositivo final é então ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C₆₀₍₇₀₎/Al. Todos os dispositivos receberam um tratamento térmico final durante 5 min, em vácuo a 70°C.

Para avaliar as propriedades de transporte, dispositivos para transporte apenas de buracos foram construídos usando soluções PSiF-DBT com 6mgmL⁻¹, a fim de ter um filme mais grosso (32 ± 2)nm e óxido de molibdenio (MoO₃, espessura 10nm) como camada de bloqueio de elétrons, sendo a estrutura final do dispositivo a seguinte : FTO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/MoO₃/Al.

Para o estudo do espectro da absorção dos filmes finos de C₆₀ e C₇₀ foram depositados por evaporação filmes de espessura 30nm sobre um substrato de quartzo.

- **Caracterização:**

A topografia dos filmes foram obtidas por um microscópio de força atômica (AFM, Shimadzu SPM-9700) operando em modo dinâmico. A caracterização fotovoltaica foi realizada com um picoamperímetro Keithley, modelo 6487 e um monocromador/espectrômetro (1/4 m Oriel). A simulação solar foi feita usando um filtro AM1.5G e iluminação com potência de 100 mW/cm² de uma lâmpada de 150W (Oriel Xenon).

Os experimentos de PAS foram realizadas empregando um feixe de pósitrons de energia variável onde a energia de implantação de pósitrons podem ser sintonizadas na faixa de 0,5-25keV. O alargamento Doppler da radiação de aniquilação pósitron-elétron foi medida com um detector de Germânio de alta pureza com uma resolução de energia de 1,4keV (largura à meia altura) em 511keV. A linha de 511keV do alargamento Doppler foi analisada através dos parâmetros S e W que representam a aniquilação de pósitrons com elétrons de baixo e alto de momentum, respectivamente. Mais detalhes sobre a técnica pode ser encontrada em nas Ref. [112-114].

3.3 Construção dos dispositivos em estrutura de heterojunção de volume (resultados discutidos no Capítulo 7).

Os dispositivos usando a blenda PSiF-DBT: PC71BM como camada ativa foram fabricados e caracterizados da seguinte maneira:

- **Preparação:**

Uma solução de 11mg/ml em o-diclorobenzeno de PSiF-DBT e PC71BM com proporção de massa de 1: 3 foi preparada em atmosfera inerte de nitrogênio e agitada durante 12hs. Após agitação o filme foi depositado por centrifugação sobre um substrato de vidro/ITO sobre o qual foi depositada previamente uma camada de PEDOT:PSS como descrito na seção 3.2. Após a deposição do filme de PSiF-DBT:PC71BM as amostras submetidas a tratamento térmico a temperaturas de 100 ° C e 200 ° C em vácuo durante 15 minutos, Todas as etapas após a preparação da solução foram feitas fora da glove-box, em atmosfera ambiente. Para completar os dispositivos uma camada de Ca (30nm) e Al (70nm) foram evaporados sob uma pressão de 4×10^{-6} mbar.

- **Caracterização:**

A caracterização dos dispositivos foi feita conforme já descrito na seção 3.2.

Os espectros de infravermelho (ATR-IR) foram obtidos para os filmes de PSiF-DBT e PSiF-DBT:PC71BM depositado sobre um substrato de plástico flexível, usando um espectrômetro de Bruker Vertex 70 FT-IR com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.4 Simulação da estrutura eletrônica do PSiF-DBT e dos complexos PSiF-DBT:C₆₀(70).

Para as simulações da estrutura eletrônica do PSiF-DBT foi usada uma estrutura modelo contendo 5 unidades de repetição. Essa estrutura foi otimizada usando o método semi-empírico PM3. Em seguida foram realizadas simulações usando Teoria Funcional Densidade (DFT) usando B3LYP como funcional de troca-correlação e 3-21G(d,p) como conjunto de base como implementado no pacote Gaussian03 [115]. Também foi simulada a estrutura do copolímero análogo ao PSiF-DBT, porém sem o átomo de Si fazendo a ponte entre a cadeia conjugada e a cadeia lateral, o (a Poli[2,7- (9,9-dioctylfluorene) alt -4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazol] - PFO-DBT) usando o mesmo procedimento.

A transferência de carga foi calculada utilizando o método de Análise de Decomposição de Carga como implementado no pacote AOMix [116, 117].

Para a simulação do complexo PSiF-DBT:C₆₀ uma estrutura modelo (formada por um dímero PSiF-DBT e uma molécula C₆₀) foi previamente otimizada e depois da otimização um cálculo de dinâmica molecular (MD) foi realizada utilizando o termostato Andersen (343K) e correção de dispersão de van der Waals. Para a simulação de MD foi utilizado o código DFTB [118].

Para obter as transições eletrônicas foi realizada simulação utilizando teoria DFT dependente do tempo (TDDFT) usando B3LYP funcional de troca-correlação e 3-21G(d,p) como conjunto de funções de base como implementado no pacote Gaussian03 [115].

Para as simulações discutidas no capítulo 7 foi usado um de oligômero modelo de PSiF-DBT totalmente otimizado para as simulações discutidas no Capítulo 4. Em vez de um oligômero de cinco unidades aqui usamos uma pequena estrutura simétrica que contém a unidade dibenzosilole no centro de duas unidades tiofeno-benzotiadiazol-tiofeno, um no lado esquerdo e outra no lado direito da unidade de dibenzosilole. Esta pequena estrutura foi utilizada neste estudo a fim de economizar esforço computacional. As estruturas foram otimizadas usando o método HF/3-21G(d, p). O mesmo nível de teoria foi usado para otimizar a estrutura PC71BM. Após otimização da estrutura isolada, foi ligada a molécula PC71BM na a estrutura do PSiF-DBT, através da substituição de uma cadeia lateral pela molécula de PC71BM. Depois disto, a estrutura ancorada PC71BM foi otimizada usando mesmo método usado para as estruturas isoladas. Após essa otimização, a estrutura eletrônica e o espectro IR foram simulados utilizando teoria DFT B3LYP/3-21G (d, p). Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote Gaussian03 [159].

Capítulo 4 Caracterização do copolímero PSiF-DBT.

Neste capítulo, as principais características do copolímero PSiF-DBT (estrutura química mostrada na Figura 4-1 a), como conformação da cadeia, perfil de absorção e sua estrutura eletrônica, serão discutidas do ponto de vista experimental e teórico. O objetivo principal é mostrar as principais características que fazem esse material ser interessante para o uso em dispositivos fotovoltaicos. Porém, a relação das características do material com o seu desempenho em OPVs será discutida nos capítulos seguintes.

4.1 Resultados e discussões.

Como mencionado anteriormente, uma das principais características dos copolímeros D-A é a redução dos ângulos de torção devido a uma distribuição da densidade eletrônica [24, 39].

Tabela 4-1 – Ângulos diédricos obtidos para a estrutura otimizada, usando método semi-empírico PM3, para pentâmeros de PSiF-DBT e PFO-DBT.

	$\theta_{DS-T}/\theta_{F-T}$	θ_{T-B}	θ_{B-T}
PSiF-DBT	0,45°	56°	55°
PFO-DBT	0,70°	56°	56°

Na Tabela 4-1, os ângulos de torção obtidos a partir de simulação DFT são mostrados (ver também a Figura 4-1 b)). $\theta_{DS-T}/\theta_{F-T}$ é o ângulo formado entre o dibenzosilole (fluoreno, para o caso do copolímero sem o átomo de Si) e o anel de tiofeno, θ_{T-B} é o ângulo formado entre o tiofeno e o anel benzotiadiazol e finalmente ângulo θ_{B-T} formada entre o benzotiadiazol e as unidades de tiofeno.

É possível ver que a unidade de benzotiadiazol e as unidades de tiofeno não são coplanares tanto para o PSiF-DBT como para o seu análogo sem Si, o PFO-DBT. Este resultado está de acordo com as medições espectroscópicas utilizando a técnica de NEXAFS [119]. No entanto, pode-se ver que, para o PSiF-DBT o ângulo de torção entre o di-benzosilole e a unidade tiofeno adjacente está perto da metade do ângulo de torção obtida para o PFO-DBT. Apesar de este ângulo ser pequeno bastante em comparação com o ângulo θ_{T-B} e θ_{BT} , esta diferença pode levar a uma cadeia mais torcida para o PFO-DBT [24].

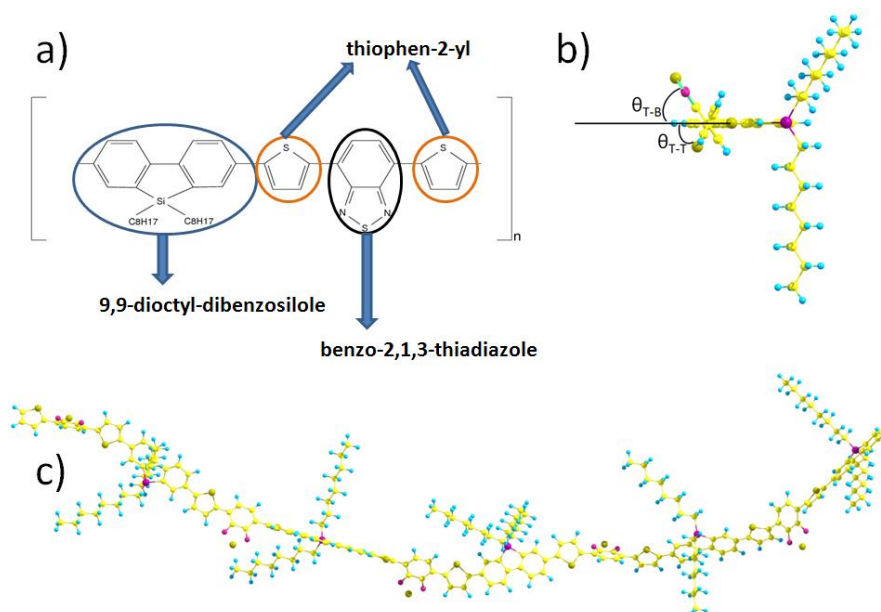


Figura 4-1 – a) Estrutura química do PSiF-DBT. b) e c) Estrutura otimizada de um pentâmero de PSiF-DBT obtida usando o método semi-empírico PM3.

A Figura 4-2 a) mostra o espectro de absorção de um filme fino de PSiF-DBT submetidos aos diferentes tratamentos (tratamento térmico e aditivos). O PSiF-DBT tem duas bandas características de absorção uma centrada em a 390nm e outra em 590 nm (estas bandas são rotuladas como S1 e S2 - veja a Figura 4-2 b)).

A banda em 390nm pode ser atribuída à transição π - π^* enquanto a banda de 590nm tem característica de uma transferência de carga intramolecular (ICT – do inglês “*Internal Charge Transfer*”) [119] entre a unidade doadora, o tiofeno, e a unidade aceitadora, o benzotiadiazol. O espectro de absorção simulado, obtido usando o método ZINDO/S, também é representado nesta figura. Pode-se ver que há um bom acordo entre os espectros de absorção experimental e simulado. Os principais orbitais moleculares que contribuem para as transições eletrônicas S1 e S2 são representados na Figura 4-3. Os orbitais foram obtidos a partir de simulações DFT B3LYP / 3-21G (d, p). O orbital HOMO da estrutura modelo de PSiF-DBT é delocalizado sobre ambas as unidades de doador e aceitador. Por outro lado, os orbitais LUMO + x (x = 1, 3 e 4), que contribuem para a banda S2 no espectro de absorção, estão localizados principalmente sobre as unidades aceitadoras (benzotiadiazol). Este resultado mostra que realmente a banda S2 tem um caráter ICT, uma vez que envolve uma transferência de elétrons do HOMO aos estados não-ocupados localizados nas regiões aceitadoras da cadeia. No entanto, os orbitais LUMO + x (x = 5 e 6), que contribuem para a transição S1, são delocalizados, porém apresentam lóbulos orientados perpendicularmente ao plano das

unidades de dibensililole (simetria π). Esta propriedade dá um caráter π - π^* à transição S1.

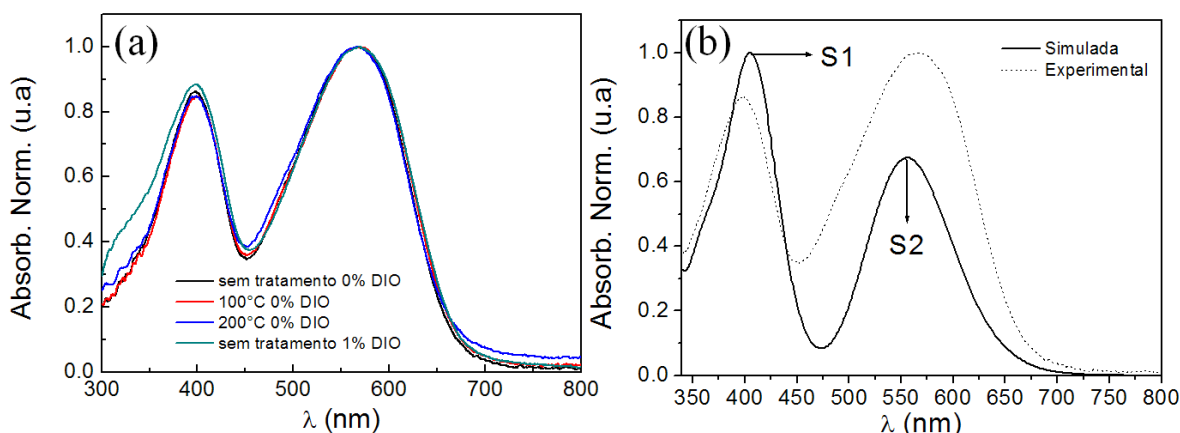


Figura 4-2 – a) Espectro UV-Vis para filmes finos de PSiF-DBT sem tratamento e tratados termicamente e tratado com DIO. b) Comparação entre o espectro de absorção experimental e simulado.

Um resultado importante é que não são observadas alterações no espectro de absorção do PSiF-DBT quando os filmes são submetidos a tratamento térmico, mesmo em temperaturas elevadas como 200°C (ver Figura 4-2). Em outros copolímeros (ou homopolímeros), o tratamento térmico pode alterar a morfologia do material, induzindo alterações nas suas propriedades óticas como desvios para o vermelho no espectro de absorção devido a um melhor empacotamento do material e/ou o surgimento de novas bandas de absorção, devido à formação de aglomerados [98]. Uma vez que não existe qualquer alteração no perfil de absorção do PSiF-DBT, pode-se inferir que não existem alterações significativas no empacotamento do material quando esse é submetido a diferentes tratamentos. O mesmo foi observado quando o material foi submetido à tratamento usando o aditivo DIO.

Quando se tem por objetivo a aplicação em dispositivos fotovoltaicos, um ponto importante é a forma como a estrutura eletrônica do material doador se acopla com a estrutura eletrônica do material aceitador (aqui fulerenos e seus derivados). De acordo com a teoria da dissociação de éxcitons assistida por dipolo elétrico, a dissociação dos éxcitons numa interface polímero/fulereo é eficiente devido à formação de dipolos em estado fundamental na interface doador:aceitador. Estes dipolos criam uma barreira de energia que aumenta a energia do ponto zero dos buracos, os quais ficam confinados na cadeia polimérica mais próxima para a interface.

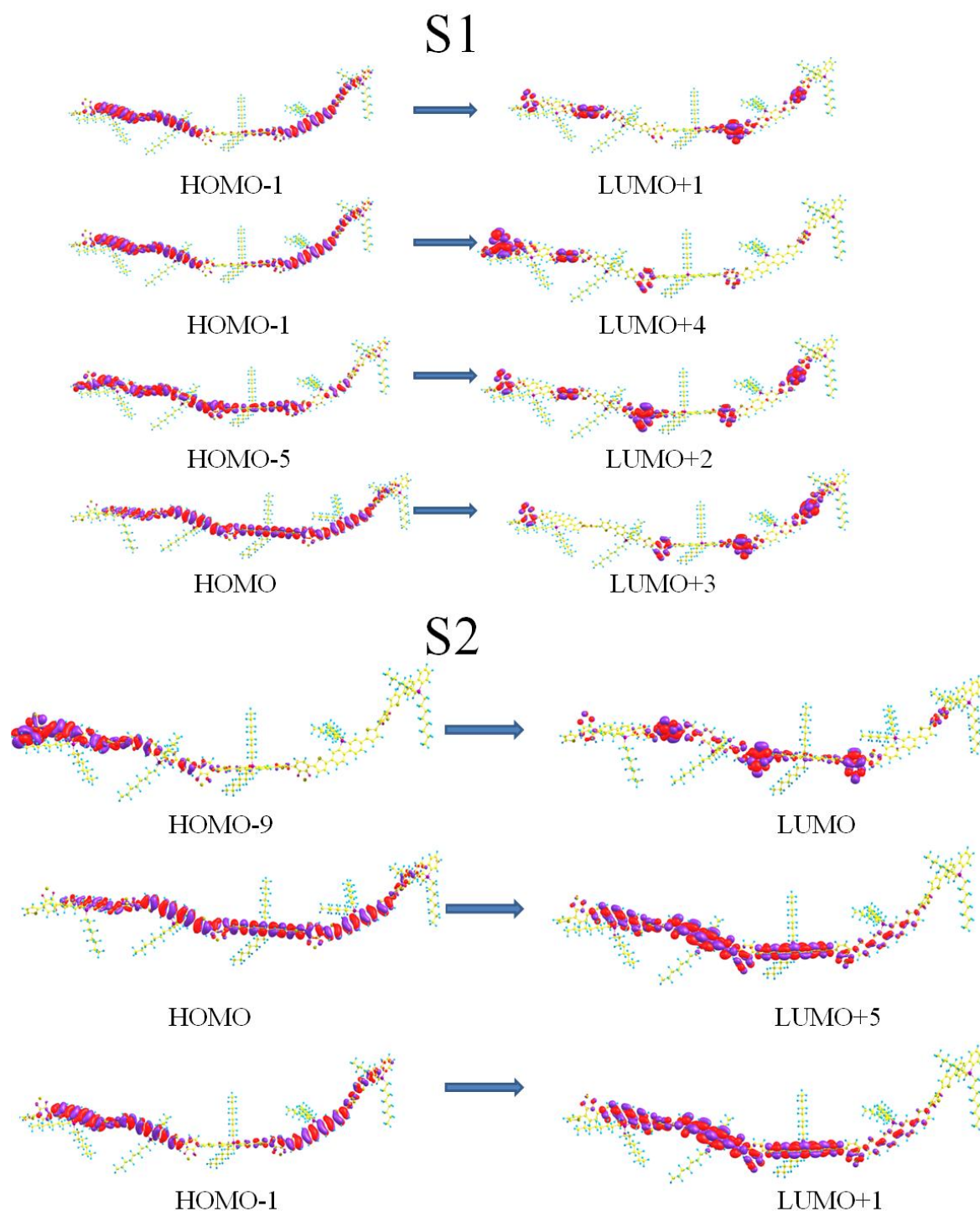


Figura 4-3 – Distribuição espacial dos principais orbitais moleculares do oligômero modelo de PSiF-DBT que contribuem para as transições eletrônicas S1 e S2.

À luz desta teoria, foi investigada a interface padrão para dispositivos fotovoltaicos, formada por P3HT e C₆₀ (PCBM), utilizando simulações de DFT [45, 87]. Para estes complexos, verificamos que, na verdade, um dipolo é formado no estado fundamental quando o fulereno está próximo ao polímero. Este dipolo aponta do aceitador para o doador (na convenção negativa para positivo) e tem a mesma ordem de

grandeza do momento de dipolo previsto por Arkhipov. Recentemente, a formação desses dipolos foi demonstrada experimentalmente para a interface P3HT:PCBM usando a técnica de UPS (Espectroscopia de fotoelétrons ultravioleta) [120].

Seguindo o mesmo procedimento, os complexos PSiF-DBT:C₆₀ (C₇₀) foram estudados (a estrutura PSiF-DBT:PC₇₁BM também foi estudada, mas em outro contexto, de modo que este resultado será colocado em discussão no Capítulo 7). A Figura 4-4 mostra o momento de dipolo para o complexo PSiF-DBT:C₆₀ (esquerda) e uma representação esquemática da componente normal ao plano formado pelo grupo funcional do polímero que interage com o fulereno.

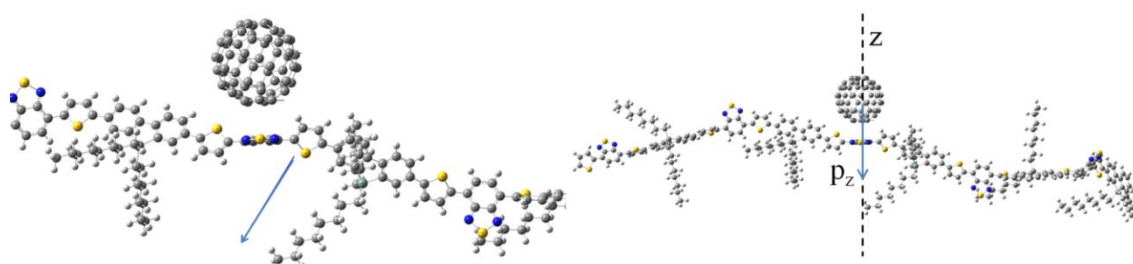


Figura 4-4 – a) Momento de dipolo elétrico para a estrutura modelo do complexo PSiF-DBT-C₆₀ e b) representação esquemática da componente normal do dipolo.

Como este material tem três grupos funcionais diferentes, o grupo dibenzosilole, o tiofeno e o benzotiadiazol, foram consideradas para o complexo PSiF-DBT:C₆₀ duas configurações diferentes: uma com o fulereno interagindo com o grupo benzotiadiazole (PSiF-DBT:C₆₀ BT) e outra com a interação entre o fulereno e o grupo tiofeno (PSiF-DBT:C₆₀ TP). Uma vez que a molécula de C₇₀ não tem a mesma simetria do C₆₀, três configurações diferentes foram consideradas para o complexo com C₇₀. Os complexos análogos ao complexo PSiF-DBT: C₆₀, isso é, PSiF-DBT:C₇₀ BT e PSiF-DBT:C₇₀ TP. Nestas duas configurações o pólo do C₇₀ interage com a estrutura de polímero. A terceira configuração foi denominada como PSiF-DBT:C₇₀ EQ e nesta o C₇₀ interage, com a unidade de benzotiadiazol do polímero, com sua região equatorial. A situação onde C₆₀ (C₇₀) interage com o grupo dibenzosilole não foi considerada porque a cadeia lateral não permite a interação do fulereno com os anéis conjugados.

A Tabela 4-2 mostra o componente do dipolo que aponta perpendicularmente ao anel conjugado da cadeia do copolímero (componente normal) e a fração de carga transferida em estado fundamental (CT). A carga transferida é determinada analisando a superposição entre estados eletrônicos ocupados da molécula doadora com estados eletrônicos não-ocupados da molécula aceitadora [116, 117].

Todos os complexos formados pelo PSiF-DBT e os dois fulerenos diferentes têm um dipolo em estado fundamental comparável ao obtido para o P3HT:C₆₀. Os complexos em que o fulereno interage com as unidades de benzotiadiazol têm um momento de dipolo superior e os valores mais baixos para a transferência de carga no estado fundamental (GS-CT, do inglês “*Ground State Charge Transfer*”). Uma possível explicação para este resultado é que as unidades de benzotiadiazol são as unidades aceitadoras do copolímero, sendo uma porção deficiente em elétrons. No entanto, o elevado valor para o momento de dipolo precisa de um estudo mais detalhado uma vez que este tem a sua origem devido à GS-CT, bem como aos efeitos de polarização e acoplamento entre os dipolos permanentes.

Tabela 4-2 – Componente normal à cadeia de copolímero do momento de dipolo calculados para as diferentes configurações dos modelos para os complexos PSiF-DBT:C₆₀(C₇₀) e para o complexo padrão P3HT:C₆₀, bem como as transferências de carga no estado fundamental.

	p _z (Debye)	CT (e ⁻)
PSiF-DBT:C ₆₀ BT	2,40	0,006
PSiF-DBT:C ₆₀ TP	0,90	0,018
PSiF-DBT:C ₇₀ BT	2,08	0,004
PSiF-DBT:C ₇₀ TP	1,04	0,018
PSiF-DBT:C ₇₀ EQ	1,80	0,001
P3HT:C ₆₀	3,14	0,035

Como a GS-CT vem da interação entre orbitais ocupados da molécula doadora e orbitais não-ocupados da molécula aceitadora, respectivamente, um alto acoplamento entre estes orbitais (e por consequência uma elevada GS-CT) resulta em um conjunto de estados eletrônicos intragap. Isto significa que na interface doador/aceitador, o gap efetivo é menor que o gap dos materiais isolados. Como resultado, pode surgir uma banda de absorção abaixo do gap, tal como descrito por Vandewal e colaboradores [85, 86]. A principal consequência desses estados eletrônicos intragap é um aumento na corrente reversa de saturação no escuro (J_0) do dispositivo, que é uma fonte de perdas de V_{oc} (veja Capítulo 2 seção 2.2.2). É importante assinalar aqui que apesar da intensidade dipolo ser um pouco mais baixa do que para o P3HT:C₆₀, a CT é inferior para todos os complexos PSiF-DBT:C₆₀(C₇₀).

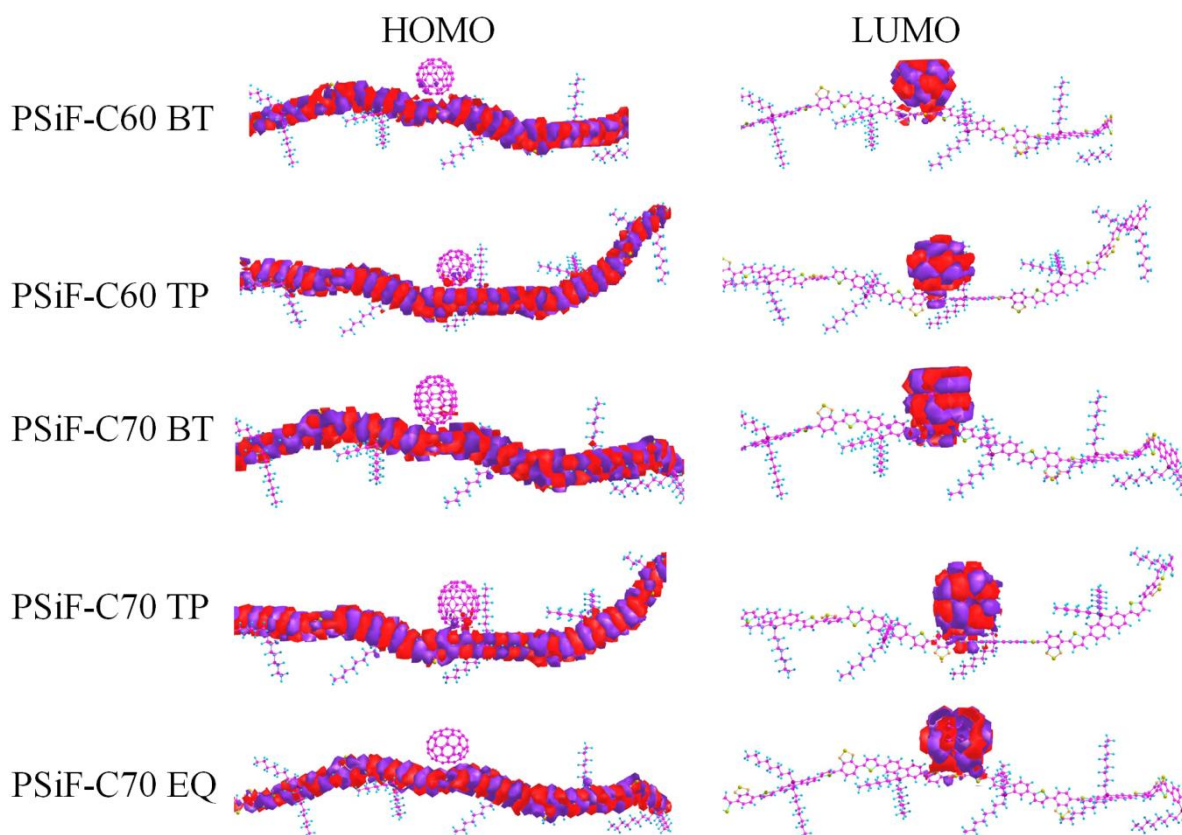


Figura 4-5 – Orbitais HOMO e LUMO para os complexos PSiF-DBT- $C_{60}(C_{70})$ (isovalor = 0.001).

Neste cenário, a interface PSiF-DBT: $C_{60}(C_{70})$ parece uma boa escolha para aplicações fotovoltaicas, uma vez que há formação de um dipolo bem alinhado em todas as interfaces estudadas e a GS-CT é significativamente menor em comparação com o observado para o P3HT: C_{60} . Isso diminui a absorção de luz em energias abaixo do gap do copolímero. Uma boa maneira de visualizar esse baixo acoplamento entre os estados eletrônicos do polímero e do fulereno é olhar para a distribuição espacial dos orbitais, como mostrado na Figura 4-5. É possível ver que o HOMO do complexo está completamente delocalizado na cadeia de polímero enquanto o LUMO está inteiramente localizado na molécula de fulereno.

Este resultado é um forte indicativo de que, quando um éxciton atinge a interface PSiF-DBT: $C_{60}(C_{70})$ os elétrons são transferidos para o fulereno enquanto o buraco permanece num estado delocalizado pertencente ao polímero (HOMO). O mesmo ocorre para a separação espacial de éxcitons que são formados diretamente na interface sugerindo que, de fato, esta é uma boa interface para fotogeração de portadores carga.

4.2 Conclusões.

Após os vários estudos experimentais e teóricos algumas características que torna o copolímero com ponte de Si, o PSiF-DBT, um material promissor para dispositivos fotovoltaicos foram discutidas. Entre estas características citamos o amplo espectro de absorção e o comportamento de sua estrutura eletrônica quando interage com fulerenos.

Os pequenos ângulos de torção levam a uma estrutura mais planar em comparação ao PFO-DBT, seu análogo sem Si. Como consequência, uma melhora nas propriedades de transporte pode ser adiantada. O caráter de transferência de carga também é o principal responsável pela banda de absorção na faixa de 590nm. Ainda com relação ao perfil de absorção, não há alteração nessa propriedade após o tratamento térmico, mesmo a temperaturas elevadas como 200°C ou quando o material é tratado com um aditivo. Isto é um indicativo de que o material é bem empacotado desde sua deposição, uma vez que não há nenhuma evidência de reorganização das cadeias dentro do filme fino.

As simulações de estrutura eletrônica para os complexos PSiF-DBT:fulereno mostram que este material preenche todos os pré-requisitos para uma interface eficaz para a dissociação éxciton, ou seja, a formação de dipolo com orientação do doador para o aceitador em estado fundamental e a baixa GS-CT. Esse comportamento faz com que perdas associadas ao acoplamento entre os orbitais eletrônicos do material doador e do material aceitador sejam minoradas uma vez que os estados eletrônicos permanecem com um caráter bem definido (HOMO proveniente do doador e LUMO proveniente do aceitador), prevenindo a formação de canais de recombinação.

Capítulo 5 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção em bicamada: Influência de tratamentos térmicos e de aditivos no desempenho dos dispositivos.

Nesse capítulo será discutido o efeito do tratamento térmico e do tratamento por aditivo no desempenho de dispositivos fotovoltaicos usando PSiF-DBT como camada ativa e C₆₀ como aceitador de elétrons. Embora os dispositivos aqui apresentados tenham sido construídos na estrutura de bicamada, a difusão do fulereno no filme polimérico pode criar uma região interpenetradas de dador e aceitador, se aproximando de uma estrutura BHJ.

A fim de estudar as variações estruturais induzidas pelo tratamento térmico na camada de PSiF-DBT foi usada a técnica de espectroscopia de aniquilação do pósitron (PAS) [112, 113]. O uso dessa técnica tem por objetivo sondar a quantidade de espaço livre no interior do filme fino polimérico, motivado pelo fato de que as propriedades elétricas do filme polimérico são diretamente influenciadas pela presença de defeitos e de regiões de espaços vazios ao longo do volume do filme. A PAS pode atingir a profundidade de dezenas de nanômetros até vários milímetros de espessura, de modo que ela pode detectar porosidades com tamanho de 0,3-50nm, que são de acessíveis para outras técnicas. Os resultados obtidos utilizando diferentes medidas elétricas são então relacionadas com experimentos de PAS para entender o efeito do tratamento térmico na eficiência do dispositivo.

Embora o tratamento térmico, em muitos casos, permita melhorar o rendimento do dispositivo, este constitui um processo de fabricação que limita o uso de substratos frágeis feitos de plástico flexível ou ainda a produção de grandes dispositivos de área. Além disso, o tratamento térmico muitas vezes leva a perdas de V_{oc} em dispositivos em bicamada [97, 121].

Por isso se propõe um tratamento alternativo para melhorar o desempenho dos dispositivos em bicamada que dispensa o tratamento térmico. Ele baseia-se na utilização de um solvente em pequena quantidade, chamada aditivo, durante a preparação da solução usada na deposição dos filmes. Chamamos a atenção que vários trabalhos relataram o uso de aditivos como uma forma possível melhorar o PCE de dispositivos, mas apenas para heterojunções do tipo BHJ [122-127]. A principal razão para a utilização de aditivos nesses dispositivos é a de melhorar a separação de fases em escala nanométrica, inibindo a agregação do derivado de fulereno. Como resultado a área de

contato entre doador/aceitador aumenta, resultando em um aumento na taxa de dissociação de éxciton. Neste trabalho é proposta a utilização do aditivo para produzir o mesmo efeito, mas usando de uma estratégia de fabricação completamente diferente. Até onde se tem conhecimento o uso de aditivos em dispositivos construídos usando a estrutura de bicamada tradicional nunca mais foi testado antes.

5.1 Resultados e discussões.

5.1.1 Efeito do tratamento térmico.

O dispositivo onde a camada de filme de PSiF-DBT não sofre tratamento térmico mostrou uma J_{sc} de $5,55\text{mA/cm}^2$, que está perto de valores reportados anteriormente para os dispositivos na mesma arquitetura bicamada [97, 98]. Após o tratamento térmico, a J_{sc} aumentou em 90%, alcançando um valor comparável com as observadas nos dispositivos mais eficientes reportados. A Figura 5-1 a) mostra as curvas J - V do dispositivo sob iluminação AM1.5G.

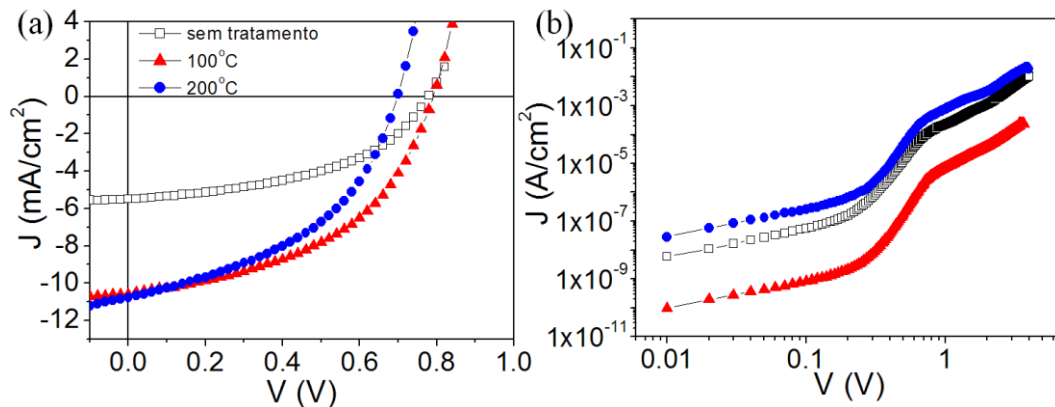


Figura 5-1 – a) Curvas J - V para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/ C_{60} /Al, sob iluminação AM1.5G (100mW/cm^2), obtidas de dispositivos sem tratamento térmico e tratados a 100°C e 200°C . b) Curvas J - V no escuro para os mesmos dispositivos.

O dispositivo sem tratamento térmico também exibiu um V_{oc} de $0,78\text{ V}$ e 47% de FF, resultando em um PCE de 2,00%. Após tratamento térmico a 100°C , a J_{sc} aumenta para $10,64\text{mA/cm}^2$, sem mudanças significativas no V_{oc} ($0,79\text{V}$) e no FF (47%), o que elevou o PCE para 4%. O dispositivo com PSiF-DBT submetido a tratamento a 200°C mostrou uma J_{sc} de $10,83\text{mA/cm}^2$ e uma resistência R_s de $14,16\Omega.\text{cm}^2$, valores comparáveis aos obtidos para os dispositivos tratados a 100°C . No entanto, a resistência R_{sh} diminui de $241,23\Omega.\text{cm}^2$ para $165,81\Omega.\text{cm}^2$, resultando em uma redução do FF. Como resultado destas perdas, a eficiência do dispositivo cai para 3,4%. A Tabela 5-1 resume os resultados obtidos para os dispositivos fotovoltaicos.

Tabela 5-1 – Resultados obtidos para os dispositivos com e sem tratamento térmico.

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s (Ωcm ²)	R_{sh} (Ωcm ²)	FF (%)	PCE (%)
As cast	0,78	5,55	30,25	446,77	47	2,00
100°C	0,79	10,64	15,23	241,23	47	4,00
200°C	0,70	10,83	14,16	165,81	45	3,40

Para ter maiores informações sobre as variações observadas nos parâmetros que caracterizam os dispositivos foram realizadas medidas de mobilidade de buracos do filme PSiF-DBT com e sem os tratamentos térmicos. A Figura 5-2 apresenta as curvas $J - V$ obtidas sem iluminação para os dispositivos de transporte de buracos (HO – do inglês “*Hole Only devices*”) [98]. O dispositivo sem tratamento térmico apresenta uma curva não-linear, que tende a seguir uma dependência $J \propto V^2$ com tensões elevadas. Esta é uma indicação de que a corrente é limitada por efeito de carga espacial (SCLC – do inglês “*Space Charge Limited Current*”). As curvas também mostram uma variação acentuada de J com V em tensões intermediárias que provavelmente se devem a uma transição de preenchimento de armadilhas (TF – do inglês “*trap filling*”) [128].

O tratamento térmico a 100°C reduz drasticamente a densidade de armadilhas de modo que o regime de TF não é evidente na curva de $J-V$ desta amostra. Há então uma transição direta de um comportamento ôhmico a baixas tensões para o regime SCLC em altas tensões.

Usando a lei de Mott-Gurney [129, 130], dada pela equação (49) é possível obter a mobilidade de portadores de carga no regime SCLC.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \mu \frac{V^2}{L^3}, \quad (49)$$

sendo ε a permissividade do polímero, ε_0 é a permissividade do vácuo, μ é a mobilidade efetiva de buracos, V é a tensão aplicada, e L é a espessura do filme). Foi obtida uma mobilidade de buracos $\mu \sim 1,0 \times 10^{-4}$ cm²/(Vs) para o filme de PSiF-DBT. Esse é um valor considrável de mobilidade para polímeros, uma vez que outros copolímeros, mesmo após tratamento térmico apresentam mobilidades da ordem de $\mu \sim 1,0 \times 10^{-5}$ cm²/(Vs) [97].

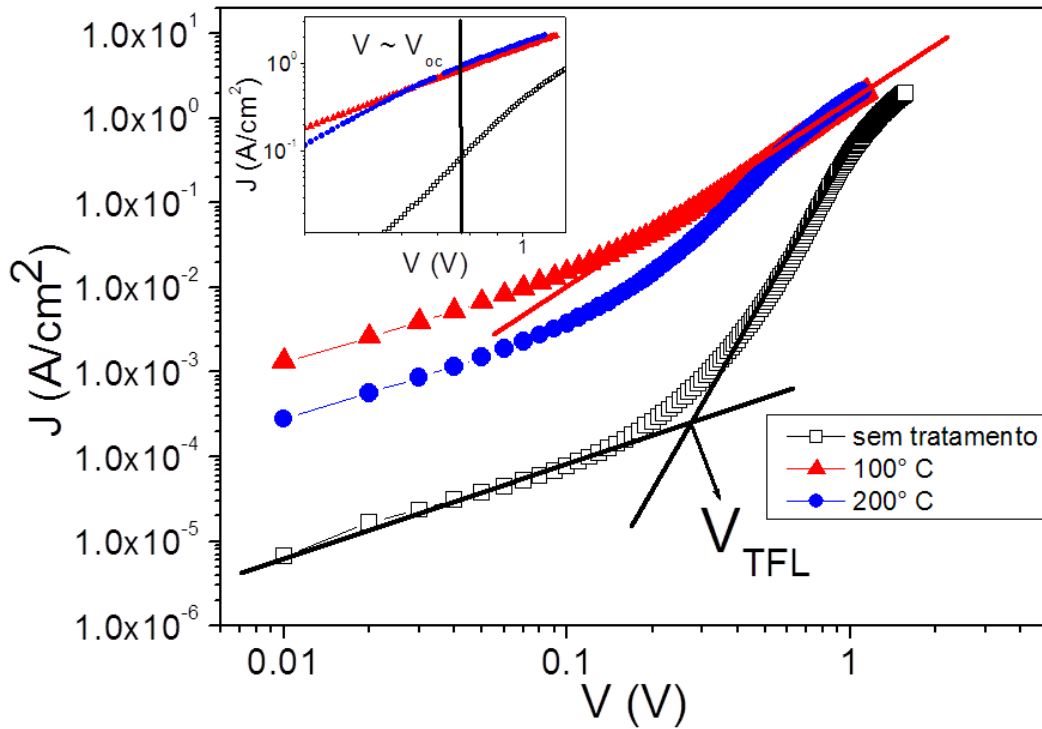


Figura 5-2 – curvas J - V obtidas para os dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/MoO₃/Al com e sem tratamento térmico. A linha vermelha contínua mostra o ajuste para a determinação da mobilidade pela Lei de Mott-Gurney. As linhas pretas e contínuas são apenas guias para estimar a tensão de onde se inicia o preenchimento de armadilhas - V_{TFL} . A figura inserida mostra a região onde as curvas atingem o regime SCLC e a linha vertical é apenas um guia para indicar o valor do V_{oc} .

É também evidente na Figura 5-2 que o dispositivo HO tratado a 200°C atinge o regime SCLC quase no mesmo ponto que o dispositivo tratado a 100°C e que ambas as curvas J - V coincidem em altas voltagens. Uma vez que todos os dispositivos testados têm aproximadamente a mesma espessura, este resultado indica que as diferentes temperaturas do tratamento não alteraram de forma significativa o valor do μ no regime de SCLC.

Ressalta-se que apenas o filme polimérico é submetido a tratamento térmico em nossos dispositivos bicamada. Igualmente importante é o fato de que nos dispositivos HO, cujos resultados são mostrados na Figura 5-2 os filmes de polímero são cerca de 10 nm mais espessos do que os dispositivos bicamada mostrado na Figura 5-1 (dispositivos em bicamada com espessura de ~20nm e dispositivos HO com espessura de ~30nm). Como consequência, a intensidade média do campo elétrico em dispositivos HO quando $V \sim V_{oc}$ é um pouco menor que o campo em dispositivos em bicamada sob condições de circuito aberto. A ampliação na Figura 5-2 destaca as curvas J - V dos dispositivos HO para tensões aplicadas perto de V_{oc} . Nesta faixa de tensão os filmes poliméricos tratados

a 100°C e 200°C têm a mesma condutividade elétrica (σ). Por outro lado, o filme não tratado tem σ que é apenas uma ordem de magnitude mais baixa em comparação com as amostras tratadas. Este resultado difere das propriedades elétricas obtidas para outros copolímeros [97, 98] onde se observa um aumento de várias ordens de grandeza para a condutividade (mobilidade) após tratamentos térmicos. Para esses materiais o regime de preenchimento de armadilhas ocorre em tensões acima do V_{oc} de modo que o transporte de buracos de dispositivos fotovoltaicos em condições de circuito aberto é limitado por armadilha. Para esses materiais, a diminuição da concentração de armadilhas após o tratamento térmico do polímero induz um drástico aumento na mobilidade de buracos (com uma variação correspondente em σ). Este efeito explica o aumento da J_{SC} que resulta numa melhora na eficiência de conversão de energia [89]. No entanto, o comportamento dos dispositivos baseados em PSiF-DBT é diferente porque o $V_{oc} \geq V_{TFL}$ (ver Figura 5-1 e Figura 5-2), onde V_{TFL} é a voltagem aplicada que caracteriza o início do regime de preenchimento de armadilha [128]. Assim, uma parte considerável das armadilhas já estão preenchidas, nos dispositivos sem tratamento, no regime abaixo de V_{oc} , o que reduz o aumento de μ (σ) após tratamento.

O valor mais baixo de V_{TFL} para dispositivos usando o copolímero PSiF-DBT em comparação com os valores obtidos para copolímeros semelhantes indicam que nos filmes PSiF-DBT as cadeias já estão bem empacotados mesmo antes do tratamento térmico. Este resultado é ainda confirmado quando se investiga a morfologia destes filmes usando a PAS, uma vez que essa técnica fornece informações importantes sobre o empacotamento do material [93, 131]. Mudanças nos parâmetros S e W foram monitorados para filmes de PSiF-DBT com e sem tratamentos térmicos. A Figura 5-3 mostra a evolução de ambos os parâmetros S e W . Estes parâmetros não se alteraram quando os filmes são submetidos a tratamentos térmicos com temperaturas inferiores ou iguais a 200°C o que indica que o filme já está bem empacotado desde sua deposição. Desta forma, o tratamento térmico não altera de forma significativa sua estrutura.

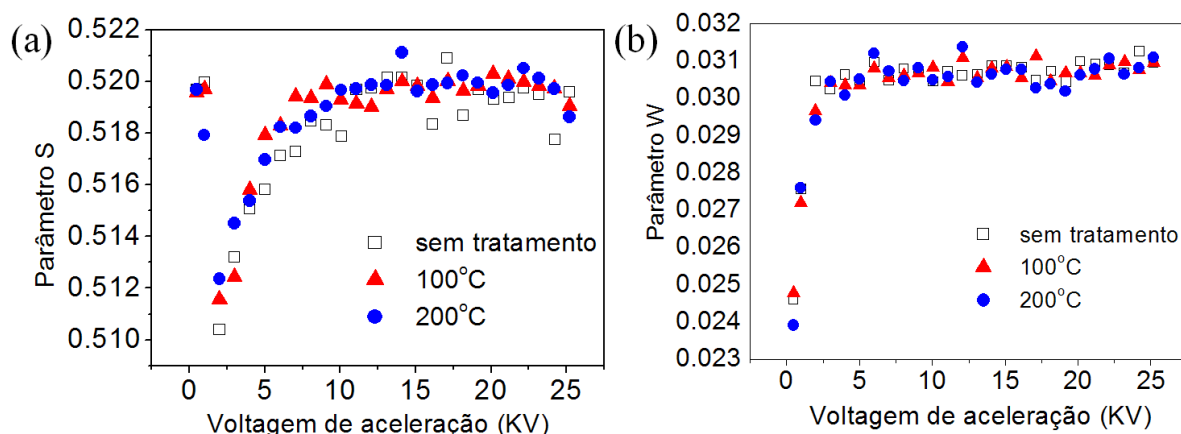


Figura 5-3 – Parâmetros S e W em função da voltagem de aceleração dos pósitrons para filmes finos de PSiF-DBT sem tratamento térmico e tratados a 100°C e 200 °C.

Voltando aos parâmetros fotovoltaicos, o dispositivo sem tratamento já tem J_{sc} e PCE comparável com os valores reportados para bicamadas e dispositivos BHJ [98, 132]. No entanto, há um aumento significativo de J_{sc} e PCE nos dispositivos após o tratamento térmico. Como discutido acima, o melhor desempenho desses dispositivos não pode ser atribuído a uma melhoria no transporte de buracos através da camada polimérica. Este resultado sugere que alterações morfológicas na superfície destes filmes podem ser a razão por trás da melhoria do desempenho das amostras tratadas termicamente.

A Figura 5-4 mostra a topografia dos filmes de PSiF-DBT com e sem tratamento térmico. É possível verificar que a rugosidade da superfície aumenta após os tratamentos térmicos (de 22,34nm para dispositivos sem tratamento para 27,90nm e 29,1nm para dispositivos tratados 100°C e 200°C, respectivamente). Assim uma maior área de contato entre as camadas doadora e aceitadora é obtida após o tratamento térmico e mais éxcitons podem ser dissociados na interface. Como resultado, existe então um aumento correspondente de J_{sc} nos dispositivos submetidos ao tratamento térmico (ver Tabela 5-1). A resistência em série destes dispositivos também diminui devido à maior σ dos filmes poliméricos submetidos a tratamento térmico.

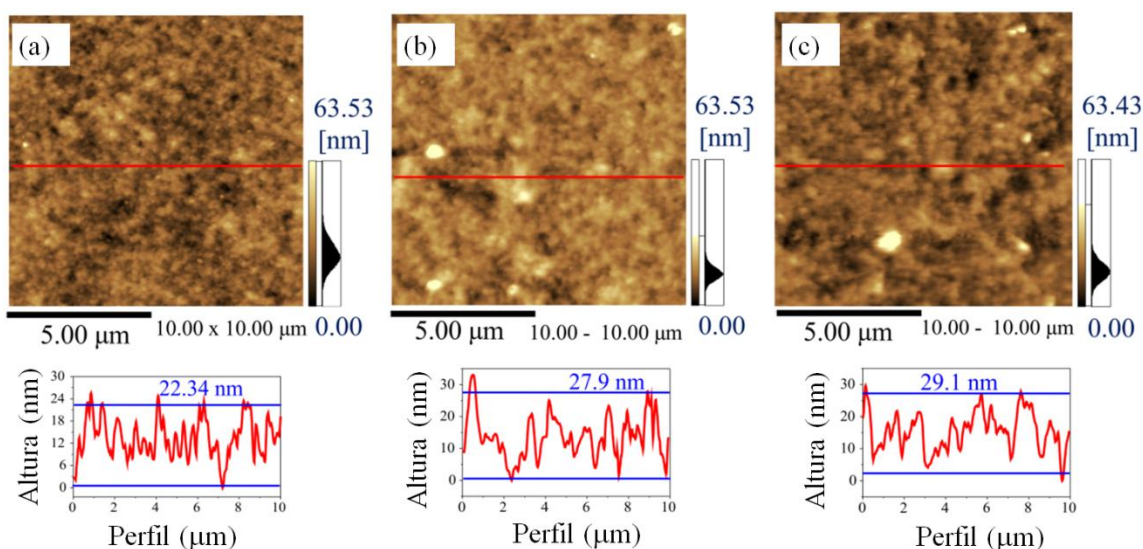


Figura 5-4 – Imagens de AFM obtidas para filmes de PSiF-DBT (a) sem tratamento, (b) tratados a 100°C e (c) tratados a 200°C.

Apesar de mostrar propriedades de transporte de buracos semelhantes em dispositivos HO, os desempenhos dos dispositivos tratados a temperaturas de 100°C e 200°C são diferentes. Verificou-se que um maior grau de rugosidade da superfície do filme, induzida por estas temperaturas de tratamento, não correspondem a melhora da eficiência de conversão de energia. A partir das medidas de AFM, mostradas na Figura 5-4, verificou-se que a rugosidade do filme tratado a 200°C é mais elevada em comparação com a rugosidade da amostra tratada a 100°C, mas o PCE do respectivo dispositivo é mais baixo. Isso acontece porque há uma perda de V_{oc} para a amostra tratada termicamente a 200°C. Além disso, o tratamento a 200°C reduz a resistência shunt do dispositivo em comparação ao dispositivo tratado a 100°C. Estes dois fatores contribuíram para um menor o FF e PCE.

Provavelmente, a maior rugosidade da superfície do filme de polímero, após o tratamento a 200°C, induz um contato mais íntimo entre o doador e aceitador na interface polímero/ C_{60} .

Embora este efeito aumente o número de éxcitons que são capazes de atingir a interface doador/aceitador, há também a possibilidade de que se abriam novas vias de recombinação o que resulta em uma queda nos valores de V_{oc} e R_{sh} . Comportamento semelhante foi relatado para dispositivos em bicamada utilizando um copolímero em bloco como camada ativa [121]. Outras evidências para esta hipótese encontram-se nas curvas de J - V medidas no escuro, mostradas na Figura 5-1 (b). Estas curvas mostram que a corrente de saturação reversa dos dispositivos (J_0) é mais baixa para o dispositivo

tratado a 100°C em comparação com o dispositivo tratado a 200°C. De acordo com a teoria discutida na seção 2.1.2 equação (18), valores mais baixos de J_0 correspondem a valores mais elevados de V_{oc} [85, 86, 121]. Além disso, pequenos valores de J_0 também estão relacionados com a diminuição das taxas de recombinação, o que tende a aumentar R_{sh} .

5.1.2 Efeito do tratamento com aditivo.

Na seção anterior o efeito do tratamento térmico foi apresentado e também a sua influência na eficiência dos dispositivos. Como a maior contribuição do tratamento térmico para o aumento do PCE são as mudanças na rugosidade da superfície se abre a possibilidade de usar um tratamento alternativo capaz de produzir o mesmo efeito. Nessa seção propomos o uso de um solvente secundário, menos volátil que o solvente majoritário, chamado de aditivo (1,8 diiodooctano – DIO).

A discussão a seguir será desenvolvida considerando três tipos de amostras: dispositivo sem tratamento térmico e sem aditivo (dispositivo A), dispositivo tratado a 100°C sem DIO (dispositivo B) e o dispositivo sem tratamento térmico, mas com a adição de 1% v/v de DIO (dispositivo C). A Figura 5-5 (a) mostra as curvas características $J-V$ obtidas sob iluminação de um sol para esses dispositivos. Comparando os dispositivos A e B, o tratamento térmico aumenta o PCE de 2% a 4%, devido a um aumento na J_{sc} (de 5,55mA/cm² a 10,64mA/cm², como já discutido na seção anterior) [133].

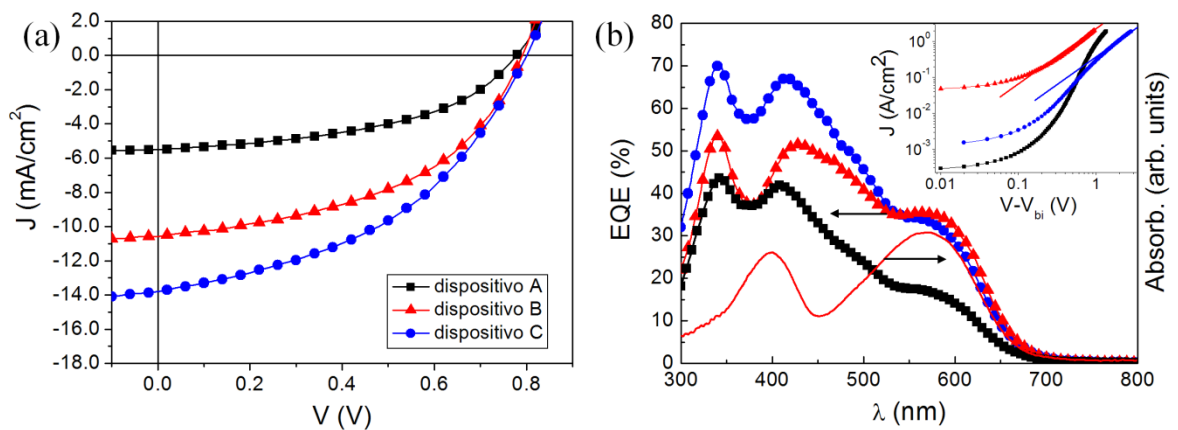


Figura 5-5 – (a) Curvas $J-V$ obtidas sob iluminação (AM1.5G) para os dispositivos sem tratamento térmico e 0% DIO (dispositivo A), 0% DIO tratado a 100°C (dispositivo B) and 1% DIO sem tratamento térmico (dispositivo C) na estrutura vidro/ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C60/Al e (b) Eficiência Quântica Externa (EQE) para os dispositivos A B e C (a linha vermelha mostra o espectro de absorção do PSiF-DBT) e a figura inserida no topo da figura b) mostra as curvas $J-V$ obtidas no escuro para dispositivos FTO/PEDOT:PSS/PSiF-

DBT/MoO₃/Al. As linhas contínuas vermelha e azul mostram os ajustes para determinação da mobilidade através da Lei de Mott-Gurney.

Entretanto, a utilização do DIO promove um aumento ainda maior de J_{sc} , atingindo o valor de 13,89mA/cm² (ver Tabela 5-2). Este aumento na J_{sc} é 60% maior do que a melhora obtida usando o tratamento térmico [133].

Tabela 5-2 – Parâmetros de caracterização dos dispositivos e a rugosidade média R_{zjis} .

	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{sh} (Ωcm^2)	FF (%)	PCE (%)	R_{zjis} (nm)
dispositivo A	0,78	5,55	30,25	446,77	47	2,00	24,8
dispositivo B	0,79	10,64	15,23	241,23	47	4,00	27,9
dispositivo C	0,80	13,89	17,86	159,48	44	4,80	33,7

Como discutido na seção anterior, a melhoria da J_{sc} devido ao tratamento térmico é induzida por um aumento da rugosidade da superfície da camada polimérica. Isto leva a uma melhor interpenetração da interface de doador/aceitador promovida pela difusão do fulerenos durante o processo de sublimação [134-136]. As imagens de AFM dos filmes poliméricos submetidos a processos de fabricação de dispositivos A e C estão apresentadas na Figura 5-6 (a) e (b), respectivamente. Verifica-se que a rugosidade aumenta cerca de 35% com a adição de 1% v/v de DIO em comparação com o dispositivo fabricado sem o aditivo. Por outro lado, a rugosidade aumenta apenas 12% quando a amostra é submetida a tratamento térmico. Portanto, a área de contato doador/aceitador disponível para a dissociação dos éxcitons aumenta mais nos dispositivo C em comparação com o dispositivo B. Essa é a principal razão por trás da melhora da J_{sc} e, conseqüentemente, do PCE. No entanto, a morfologia da superfície dos filmes tratados com DIO tem também algumas particularidades que ajudam a explicar por que este procedimento é mais eficaz do que o tratamento térmico para aumentar a eficiência do dispositivo.

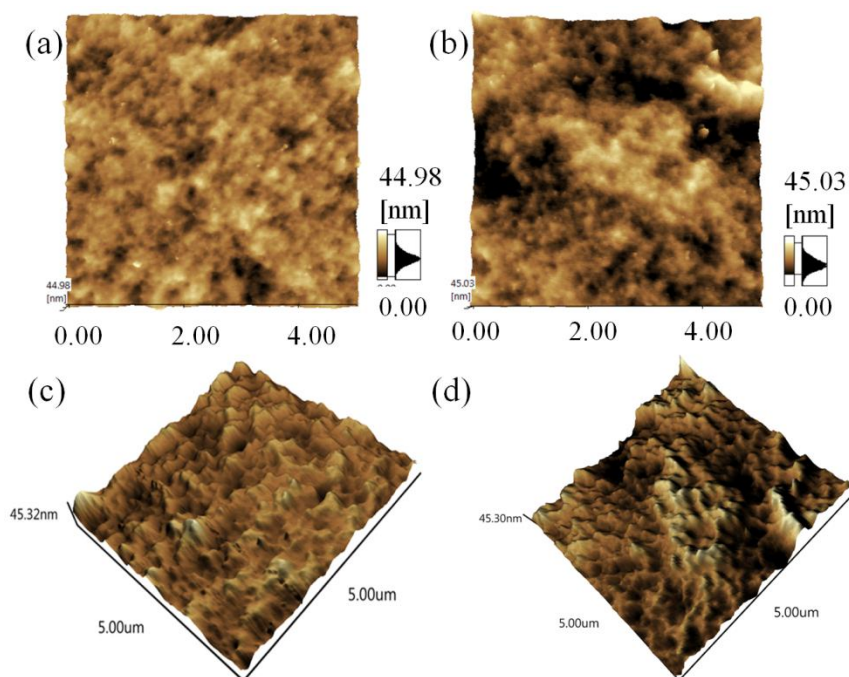


Figura 5-6 – Imagens de AFM dos filmes de PSiF-DBT sem tratamento térmico (a) (coordenada z : ~ 45 nm) e (b) tratado com DIO (coordenada z : ~ 45 nm) e imagens de AFM em perspectiva, dos filmes de PSiF-DBT tratado termicamente (c) e tratado com DIO (d).

As Figura 5-6 (c) e (d) que mostram a topografia dos filmes poliméricos submetidos ao tratamento térmico e tratados com o DIO, respectivamente. Fica claro a partir dessas imagens que o filme de polímero tratado com DIO tem depressões mais amplas ao longo de sua superfície, o que pode facilitar a difusão das moléculas de C_{60} para regiões mais profundas do filme durante a sublimação do fulereno [134-136]. Como consequência, a utilização de DIO favorece a formação de uma camada intermediária entre uma região dos filmes rica em polímero e um filme rico em C_{60} onde o doador e o aceitador estão muito misturados. Esta região intermediária se assemelha a uma heterojunção de volume inserida entre uma camada de transporte de buracos (fase rica em polímero) e uma camada de transporte de elétrons (fase rica em C_{60}).

Um forte indicativo de que esta camada intermediária é formada de fato nos dispositivos que utilizam DIO pode ser obtida relacionando as respostas fotovoltaica e espectral das células solares (Figura 5-5) com o espectro de absorção do polímero e do fulereno. Esta comparação é feita na Figura 5-7 (a). O dispositivo C tem um aumento do EQE em relação ao dispositivo B, porém apenas para comprimentos de onda compreendidos entre 300nm e 500nm. Para comprimentos de onda entre 550nm e 800nm as curvas EQE de dispositivos B e C são coincidentes. Voltando agora para os espectros de absorção, o fulereno tem duas bandas de absorção na região de 340nm e

450nm. Esta segunda banda, que é menos intensa e bastante ampla, está localizada entre os dois picos de absorção do PSiF-DBT em torno de 400nm e 560nm. Como consequência, é evidente que qualquer resposta do EQE abaixo de 400nm é derivada principalmente da contribuição do fulereno para a absorção de fótons. Mais especificamente, o pico a 340nm do EQE origina claramente da banda de absorção do C₆₀.

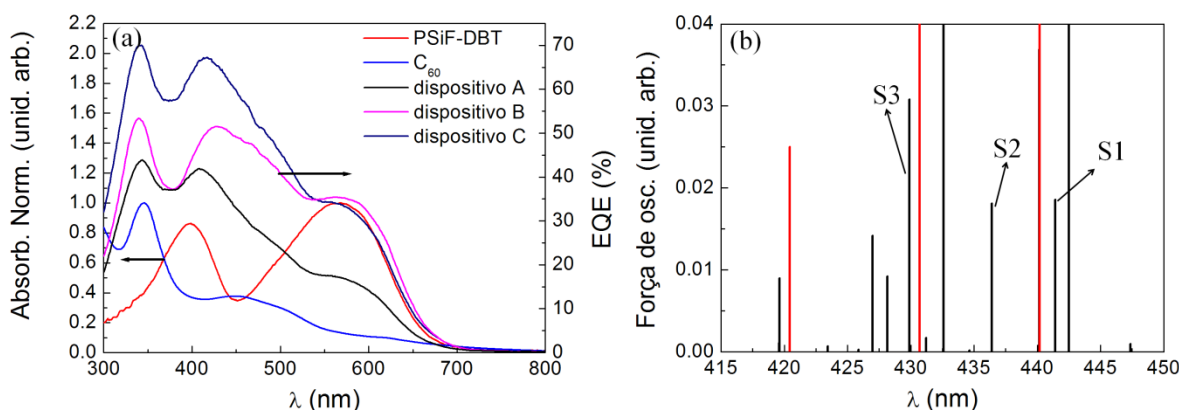


Figura 5-7 – (a) Comparação entre o EQE dos dispositivos B and C e os espectros UV-Vis do PSiF-DBT e do C₆₀. (b) Transições eletrônicas verticais simuladas (usando simulações TDDFT B3LYP/3-21G(d,p)) para um complexo PSiF-DBT:C₆₀ (linhas pretas com as transições S1, S2 e S3 assinaladas). As transições em vermelho foram calculadas para um oligômero de PSiF-DBT isolado.

É apenas para comprimentos de onda abaixo de 500nm que o EQE do dispositivo C é consideravelmente maior do que a EQE de dispositivo B. Chamando a atenção para os procedimentos seguidos para construir os nossos dispositivos, a camada de fulereno é sublimada sobre o filme fino polimérico que foi previamente depositado sobre o eletrodo transparente. A principal parte da absorção de luz, de fato, ocorre ao longo da camada polimérica. No entanto, a morfologia da superfície do filme de polímero, preparado com a utilização de DIO, facilita a difusão do fulereno para dentro do filme de polímero durante a sublimação. Uma vez que mais moléculas aceitadoras chegam a regiões mais profundas do filme polimérico, há uma maior contribuição do C₆₀ para a absorção de luz. Portanto, uma maior contribuição do fulereno para a fotocorrente é observada no dispositivo C. Além disso, as curvas de EQE também indicam que a camada intermediária onde o polímero e o C₆₀ estão misturados é igualmente eficaz para dissociar os éxcitons gerados na camada de C₆₀ ou éxcitons gerado na fase polimérica da heterojunção.

Maiores informações sobre como um contato íntimo entre o C₆₀ e o PSiF-DBT modifica o espectro de absorção resultante são obtidas através do estudo das transições

eletrônicas de um complexo modelo de PSiF-DBT:C₆₀ (veja a Figura 5-8) usando teoria TDDFT. Na Figura 5-7 (b) são mostradas as transições eletrônicas verticais obtidas para esse complexo, destacando três excitações eletrônicas rotuladas como S1, S2 e S3 e a Figura 5-8 mostra os orbitais envolvidos nestas transições. Estas transições têm um caráter de transferência de carga (CT), uma vez que estão envolvidos orbitais ocupados localizados na molécula modelo de polímero e orbitais não-ocupados localizados na molécula de fulereno. Apesar da baixa força de oscilador que é característica das transições CT e as limitações do método TDDFT, os resultados teóricos mostram que a interação entre o polímero e o fulereno produz um conjunto de estados eletrônicos que podem contribuir para a absorção de fótons na região de 400nm.

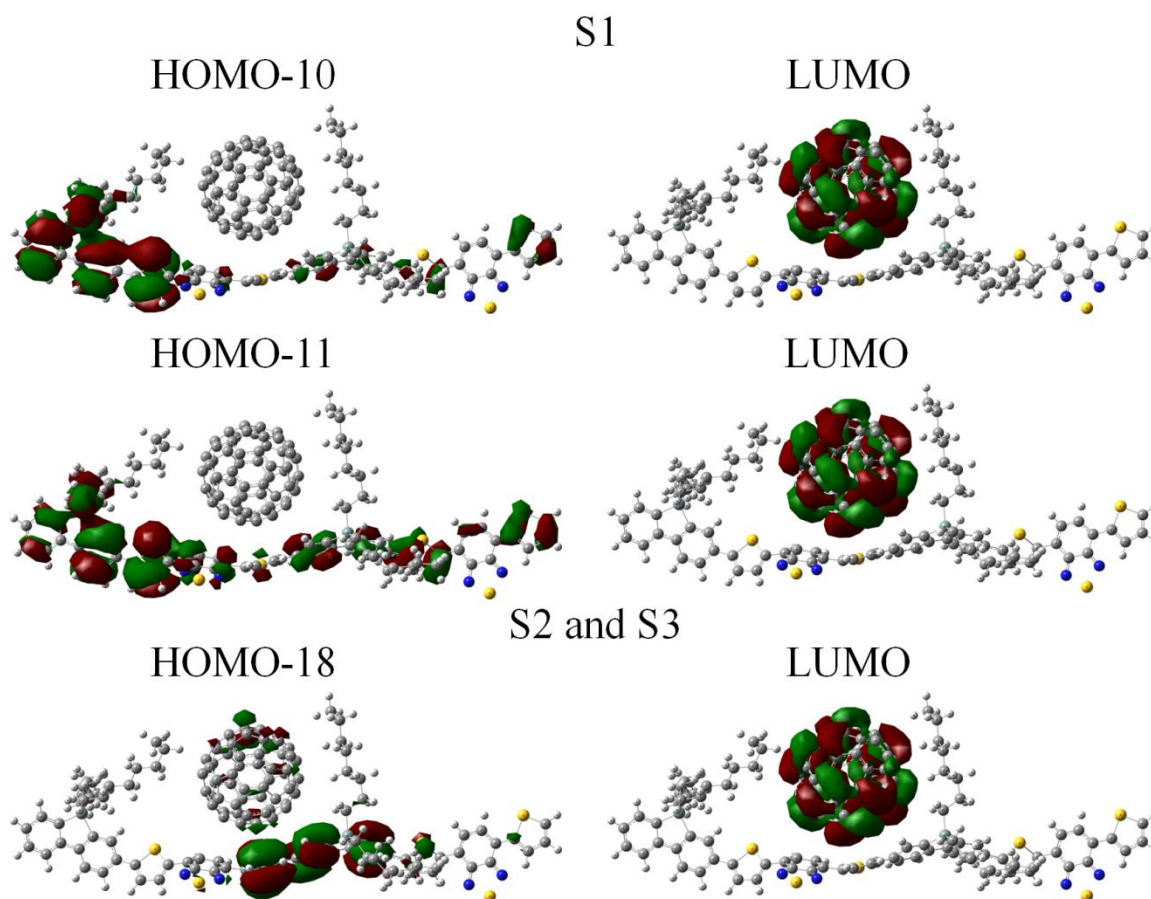


Figura 5-8 – Orbitais moleculares envolvidos nas transições eletrônicas que contribuem para o espectro de absorção e consequentemente para o EQE na faixa entre 400nm e 450nm (isovalor 0.01).

As variações nas propriedades de transporte do filme de polímero, induzida pelo tratamento com DIO, foram estudadas por medidas das características de dispositivos HO para a determinação da mobilidade de buracos (Figura 5-5). O dispositivo tratado com DIO exibe uma condutividade superior a baixas tensões em comparação com o

dispositivo fabricado sem a utilização de aditivo. A condutividade superior a baixas tensões ajuda a melhorar a coleta de portadores de carga na condição de curto-circuito [133]. A razão por trás deste efeito pode estar relacionada com o fato de que o DIO diminui ligeiramente a espessura média do filme de ~28nm (amostra sem adição de DIO) para ~25nm (amostra com DIO).

Para altas tensões aplicadas, a curva J - V do dispositivo HO com DIO segue o regime SCLC de modo a que a mobilidade de buraco pode ser avaliada usando a lei de Mott-Gurney (dada pela equação (49)). Foi obtida uma mobilidade $\mu \sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$ para o filme de PSiF-DBT tratado com DIO. Esta mobilidade é uma ordem de magnitude mais baixa em comparação com o valor medido obtido para dispositivos tratados termicamente ($\mu \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V.s})$) que também apresenta um regime SCLC em altas tensões. Medidas de NEXAFS [119] indicaram que o tratamento térmico aumenta a ordenação do filme e medidas Auger ressonante indicam que existe um aumento na densidade de estados eletrônicos delocalizados após o tratamento térmico. Esses efeitos melhoram o transporte de carga da amostra tratada termicamente [137]. Além disso, a curva J - V no escuro do dispositivo tratado termicamente muda suavemente do regime ôhmico em baixas voltagens para o regime SCLC em altas tensões, sem mostrar uma transição de preenchimento de armadilha, que é caracterizada por uma forte variação de J com V . Isso indica que o tratamento térmico é capaz de reduzir drasticamente a densidade de armadilhas. Em contraste, o regime de preenchimento de armadilha está presente nas amostras que não foram submetidas a tratamento térmico, o que sugere que o aditivo não produziu consideráveis alterações na conformação das cadeias de PSiF-DBT. No entanto, esta aparente desvantagem não interfere no desempenho do dispositivo fotovoltaico, porque a formação da região intermediária onde há uma mistura entre o polímero e o fulereno produz um grande aumento na densidade de portadores de carga fotoexcitados que compensa a menor mobilidade de buracos apresentada pelos dispositivos tratados com DIO.

5.2 Conclusões.

Nesse capítulo foram apresentadas duas formas de alterar a interface da heterojunção doador/aceitador: o tratamento térmico e o tratamento usando o aditivo 1,8 diiodooctano.

Reportamos um PCE de 4% para dispositivos fotovoltaicos orgânicos usando o copolímero PSiF-DBT como camada ativa, submetidos a tratamento térmico a 100°C.

Mesmo dispositivos sem tratamento térmico já exibem um PCE de 2%. Isto é devido ao fato de que o filme não tratado já exibe uma morfologia onde as cadeias estão bem empacotadas o que diminui a concentração de defeitos que podem comportar-se como armadilhas dos transportadores de carga. Além disso, o tratamento térmico é muito eficaz para aumentar a rugosidade do filme polimérico que aumenta a área de contato entre doador/aceitador, tornando a interface mais eficaz para a dissociação de excitons. Como o C_{60} pode difundir para dentro da camada de polímero durante o processo de sublimação, o aumento da rugosidade também favorece a formação de uma região onde as camadas de polímero e de fulereno se misturam. Este efeito é responsável por aumentar a J_{sc} (e, conseqüentemente o PCE), após o tratamento a 100°C. No entanto, o tratamento a 200°C não melhorou o desempenho do dispositivo. Isso acontece porque o pequeno aumento de J_{sc} observado nesses dispositivos foi seguido por uma queda considerável de V_{oc} . Isso ocorre porque canais de recombinação abertos por um contato mais íntimo entre o polímero e o fulereno levam a perdas de tensão de circuito aberto. Este fenômeno está relacionado com maiores correntes de saturação J_0 em dispositivos tratados a 200°C.

Também foi proposto um tratamento alternativo para melhorar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos em estrutura de bicamada com o uso do aditivo DIO. Embora o tratamento térmico aumente a J_{sc} de dispositivos PSiF-DBT/ C_{60} em 90%, o uso de DIO durante o processamento da solução aumenta esse parâmetro em quase 150%, o que eleva o PCE para 4,8%. Do mesmo modo que para o tratamento térmico, essa melhora na eficiência do dispositivo também está associada a um aumento da rugosidade da superfície do filme polimérico. Há um aumento de 35% na rugosidade com a utilização de DIO contra um aumento de 12% induzida por tratamento térmico. Além disso, as imagens AFM do filme de polímero revela que a rugosidade é produzida pela presença de vales muito largos que são menos aparentes no filme termicamente tratado. Uma superfície rugosa com grandes depressões promove a difusão do fulereno para o interior da camada polimérica durante a sublimação. Uma vez que o DIO é um solvente menos volátil do que o principal solvente (aqui o-diclorobenzeno), a sua taxa de evaporação lenta durante o processo de centrifugação pode explicar a maior rugosidade da superfície e a morfologia do filme resultante. Este efeito pode originar uma camada de polímero/fulereno que se assemelha a uma estrutura de heterojunção de volume. A penetração do fulereno em regiões mais profundas da película polimérica é confirmada pela EQE do dispositivo tratado com aditivo, que mostra uma maior

contribuição das bandas de absorção de C_{60} para a resposta espectral do dispositivo. Finalmente, é importante salientar que, apesar de o tratamento térmico ser um procedimento bem estabelecido para melhorar a resposta elétrica da camada ativa orgânica, ele impõe dificuldades para escalar a produção de dispositivo de protótipos de laboratório para grandes quantidades industriais. Além disso, o tratamento térmico também restringe a utilização de substratos flexíveis. O melhor desempenho dos nossos dispositivos após o uso de aditivo indica que, pelo menos, em algumas circunstâncias, o tratamento térmico pode ser um procedimento dispensável.

Capítulo 6 Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção de volume: como o tratamento térmico pode ajudar na estabilidade morfológica da heterojunção.

O desempenho de células solares orgânicas depende criticamente da morfologia da interface entre os materiais doador e aceitador como já foi discutido nos capítulos anteriores. Em heterojunções de volume esse é um fator determinante para o desempenho do dispositivo.

A separação de fases em nanoescala é desejada para garantir o melhor contato doador-aceitador levando a maiores eficiências de dissociação de éxciton. Mesmo depois de conseguir essa morfologia ideal, segregação de fases durante a vida útil do dispositivo pode comprometer o desempenho do dispositivo.

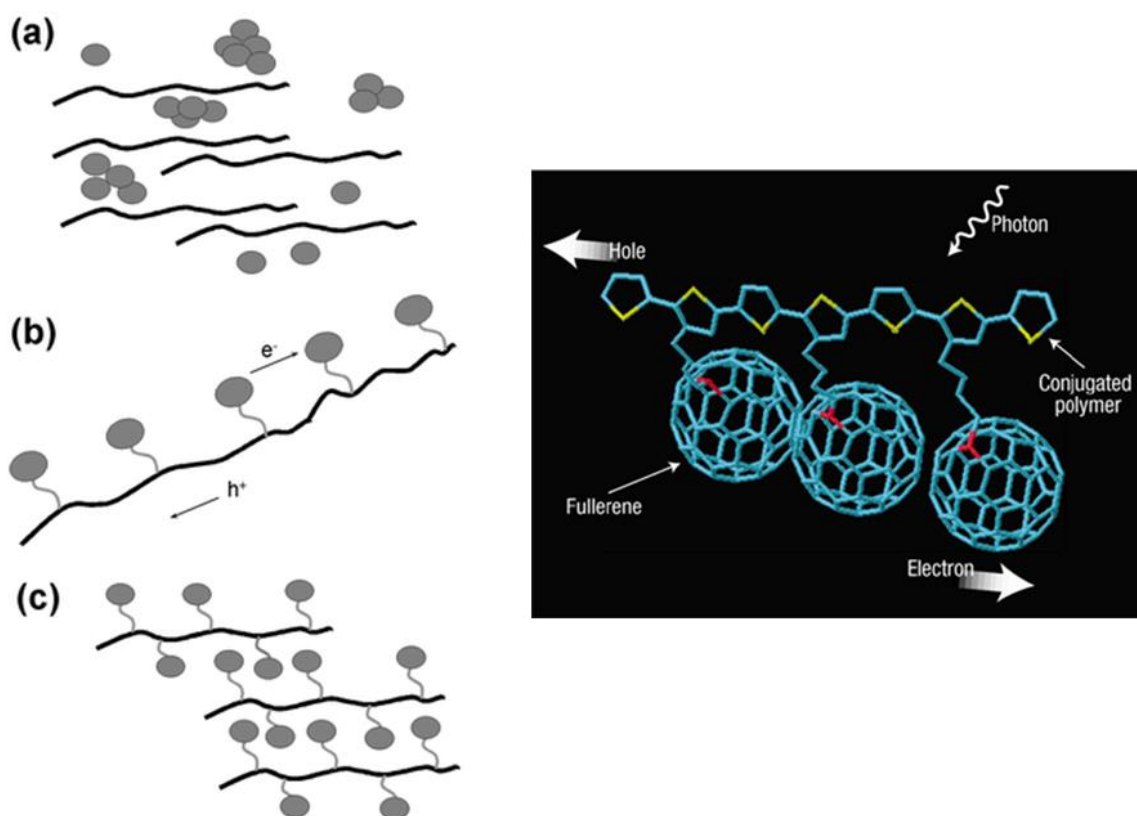


Figura 6-1 – (a) esquema de uma interface tradicional na estrutura BHJ e (b) de uma heterojunção usando a estrutura chamada “double cable” e seu empacotamento ideal (c). À direita uma estrutura em forma de “double cable” baseada em politiofeno. Figuras extraídas da ref. [138, 139].

Uma estratégia para contornar este problema consiste em ligar covalentemente o fullereno à cadeia polimérica utilizando uma cadeia com ligação não-conjugada. Essa estrutura foi denominada de polímero “double cable”, como mostra a Figura 6-1 [138-

142]. No entanto, a fabricação de células solares de alta eficiência com base em polímeros do tipo “*double cable*” continua a ser um problema. Apesar de muitas dessas estruturas terem sido relatadas na literatura, há problemas relacionados com a processabilidade desses sistemas, principalmente no que diz respeito a sua solubilidade, bem como a fração de fulerenos presentes na estrutura [143]. Todos os dispositivos estudados utilizando esta abordagem tem um PCE muito baixo, inferior a 1%, devido aos baixos valores de J_{sc} e FF (menor que 30%). Este é um indicativo de que alguns processos de recombinação, principalmente de pares geminados e bimolecular, estão limitando a conversão de energia neste tipo de heterojunções nanoestruturadas [88, 143].

Nesse capítulo serão apresentados os resultados para uma heterojunção de volume usando PSiF-DBT como material de doador e o PC71BM como aceitador de elétrons. Usando ferramentas espectroscópicas se propõe a possibilidade de que ocorra a ancoragem das moléculas PC71BM no átomo de Si da cadeia de polímero formando uma estrutura semelhante aos chamados “*double cable*”. Devido à fraca ligação Si-C formada entre o átomo de Si da cadeia conjugada e a cadeia lateral não conjugada [24], o tratamento térmico pode ser capaz de romper as ligações Si-C e promover a fixação do PC71BM por formação de uma ligação entre o Si e o heteroátomo presente no grupo éster do PC71BM.

6.1. Resultados e discussões.

São várias as evidências de que o fulereno pode ser ancorado na cadeia conjugada do copolímero PSiF-DBT. Essas evidências foram obtidas através do estudo desta blenda usando ferramentas espectroscópicas como NEXAFS, decaimento Auger ressonante (RAS) e espectroscopia de fotoelétron na faixa de raio X (XPS). Como a discussão dessas técnicas e os resultados fornecidos por essas medidas foram feitas pelos colaboradores do Grupo de Química de superfícies da Universidade Federal do Rio de Janeiro apenas os principais pontos serão destacados aqui. Para a plena compreensão dos resultados aqui relatados, a versão completa deste trabalho é incluída no apêndice B.

Os principais resultados espectroscópicos são:

1. Os espectros de XPS mostram a presença de um inesperado sinal, característico da ligação Si-O. Uma vez que os átomos de Si estão presentes apenas na estrutura de PSiF-DBT e os átomos de O só estão presentes na molécula

PC71BM, este sinal pode ser originado a partir da formação de uma interação química que liga a molécula de PC71BM à cadeia do polímero. Há também a possibilidade de que o sinal Si-O seja proveniente de um processo oxidativo.

2. Os espectros XPS com resolução angular (ARXPS) revelam que a maior contribuição para o sinal Si-O vem do volume do filme. Uma vez que a oxidação é um efeito superficial, este resultado indica que existe uma interação entre oxigênio presente no grupo metil-éster PC71BM com o átomo de Si do grupo de di-benzosilole do copolímero. Além disso, as medidas de ARXPS mostram que a contribuição do volume se torna mais significativa após o tratamento térmico, o que indica que a ancoragem do fulereno pode ser ativada termicamente.
3. Resultados semelhantes são obtidos pelas medidas de NEXAFS, i.e., um aumento do sinal Si-O depois do tratamento térmico a 200°C.

Diante destes resultados podemos propor que a ligação Si – C₈H₁₆ é quebrada durante o tratamento térmico favorecendo a formação da ligação Si-O, devido à baixa energia da ligação Si-C. Este processo resulta na formação de uma estrutura de fulereno ancorada, que se assemelha a estrutura tradicional de “*double cable*” (ver Figura 6-1).

Um suporte adicional para as conclusões acima citadas foi obtido através da comparação do espectro de infravermelho (ATR-IR) dos filmes de PSiF-DBT e PSiF-DBT:PC71BM. Como mostra a Figura 6-2, o espectro de ATR-IR para PSiF-DBT:PC71BM mostra picos no intervalo entre 970-925 cm⁻¹, 1050-1000 cm⁻¹ e 1260-1195 cm⁻¹ (listras sombreadas azuis) que claramente não estão presentes no filme PSiF-DBT puro. Estes picos são a assinatura de grupos acetoxi ligados a átomos de Si [144, 145] e, em particular, os picos indicados com as setas são a assinatura de modos de estiramento Si-O como apresentado na Figura 6-2. Outra questão é que estes picos característicos de Si-O são reforçados por tratamento térmico, como mostrado na Figura 6-2 b). Isto é um indicativo de que, de fato, pode estar ocorrendo a formação de uma estrutura de fulereno ancorada.

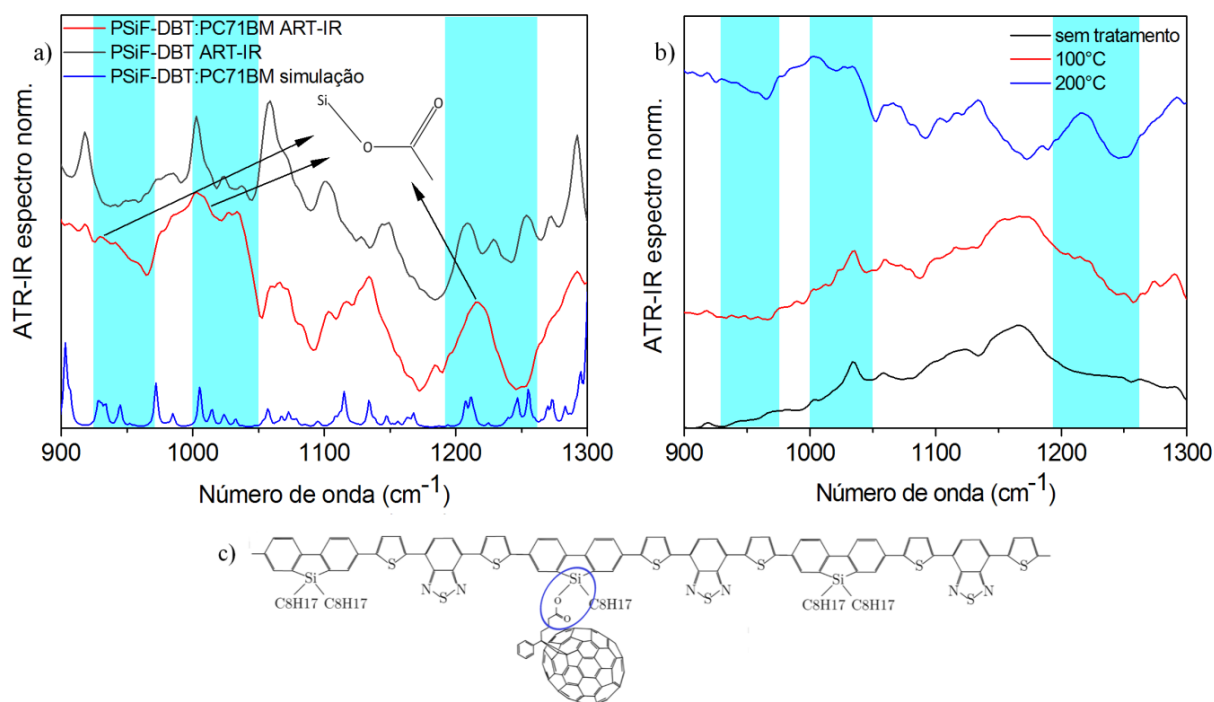


Figura 6-2 – a) Comparação entre os espectros ATR-IR para filmes de PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 200°C, PSiF-DBT pristina tratado a 200°C e o espectro IR simulado para uma estrutura modelo de PSiF-DBT:PC₇₁BM, b) espectro ATR-IR PSiF-DBT:PC₇₁BM sem tratamento térmico, PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 100°C e PSiF-DBT:PC₇₁BM tratado a 200°C. as regiões sombreadas indicam a faixa do espectro característico de estruturas Si-O. A estrutura do fulereno ancorado na cadeia de polímero é mostrada em c).

Estes resultados podem ainda ser confirmados por comparação do espectro de IR experimental, com o espectro simulado para uma estrutura de fulereno ancorado. Os picos na faixa sombreada correspondem a modos vibracionais característicos de ligações Si-O na situação particular em que o átomo de Si está rodeado por grupos de carbonos aromáticos. Como consequência, esses picos dentro da faixa azul da Figura 6-2 não estão relacionados com vibrações de impurezas ligadas ao Si, ou ligadas ao oxigênio do PC71BM nem contaminações de óxido de silício do filme.

Todos os resultados acima indicam que o tratamento térmico pode promover a ancoragem do PC71BM na cadeia do polímero conjugado ligando o átomo de oxigênio do grupo éster do derivado de fulereno ao átomo Si da estrutura de PSiF-DBT. Estudos prévios relataram que os átomos de silício podem na presença de um reagente oxidativo, enfraquecer a ligação Si-C, favorecendo a formação de ligação Si-O [146]. Este é um resultado bastante inusitado uma vez que essa estrutura é formada usando um processo de tratamento térmico após a deposição e sem qualquer reação química (pelo menos no sentido tradicional da síntese orgânica), com materiais altamente puros. Por esta razão,

não são necessários procedimentos adicionais de purificação, tornando este processo fortemente atraente para a preparação do dispositivo.

Os resultados da caracterização dos dispositivos fotovoltaicos em heterojunção BHJ, as imagens AFM dos respectivos filmes são mostradas na Figura 6-3.

O dispositivo sem tratamento térmico mostrou um PCE muito baixo, inferior a 1%, limitado pelo baixo valor da J_{sc} , como mostra a Tabela 6-1.

Essa baixa eficiência ocorre apesar da boa dispersão das moléculas PC71BM na matriz polimérica (ver imagens de AFM mostradas na Figura 6-3 b)). Este resultado indica que existem alguns efeitos em escala nanométrica limitando a fotogeração de portadores de carga, como uma orientação inadequada do fulereno em relação à cadeia de polímero [87] ou efeitos estéricos devido à presença de cadeias laterais, evitando o contato doador/aceitador.

No entanto, o melhor desempenho do dispositivo após tratamento térmico não pode ser atribuído a mudanças na morfologia da camada ativa uma vez que as imagens de AFM para os filmes tratados e não tratados não mostraram diferenças significativas. Este é outro indicativo de que a melhoria na J_{sc} e de V_{oc} dos dispositivos tratados é promovida por algum mecanismo, em escala molecular que não pôde ser detectado pelo aparelho de AFM.

À luz destes resultados, propomos que o tratamento térmico excita movimentos de rotação do fulereno e, como consequência, o sistema PSiF-DBT:PC71BM pode chegar conformações estáveis que são favoráveis para promover a dissociação éxciton [87, 120]. Esta mesma orientação leva à estrutura ancorada após tratamento térmico que aumenta ainda mais a superfície de contato do doador e receptor. Como consequência, a taxa de dissociação de éxcitons melhora, resultando em mais portadores de carga livres o que eleva os valores de J_{sc} . As perdas reduzidas também aumentam o V_{oc} de 0,48V para 0,57V e o FF atinge 47%. Há então um aumento no PCE de 0,82% para 2,50%, o que é uma eficiência alta em comparação com o desempenho dos outros dispositivos que utilizam polímeros ancorados fulereno estruturas [138, 142, 147].

Tabela 6-1 – Parâmetro de caracterização dos dispositivos BHJ sem tratamento térmico e tratados a 100°C e 200°C.

	V_{oc}	J_{sc}	FF	PCE
	(V)	(mA/cm ²)	(%)	(%)
Sem tratamento	0,48	4,06	42	0,80
100°C	0,51	7,61	37	1,50
200°C	0,57	9,36	47	2,50

Maiores informações sobre as propriedades que estão por trás do processo de dissociação dos éxcitons na estrutura proposta de fulereno ancorado (FA) foram obtidos por meio de simulações DFT em estado fundamental (GS-DFT).

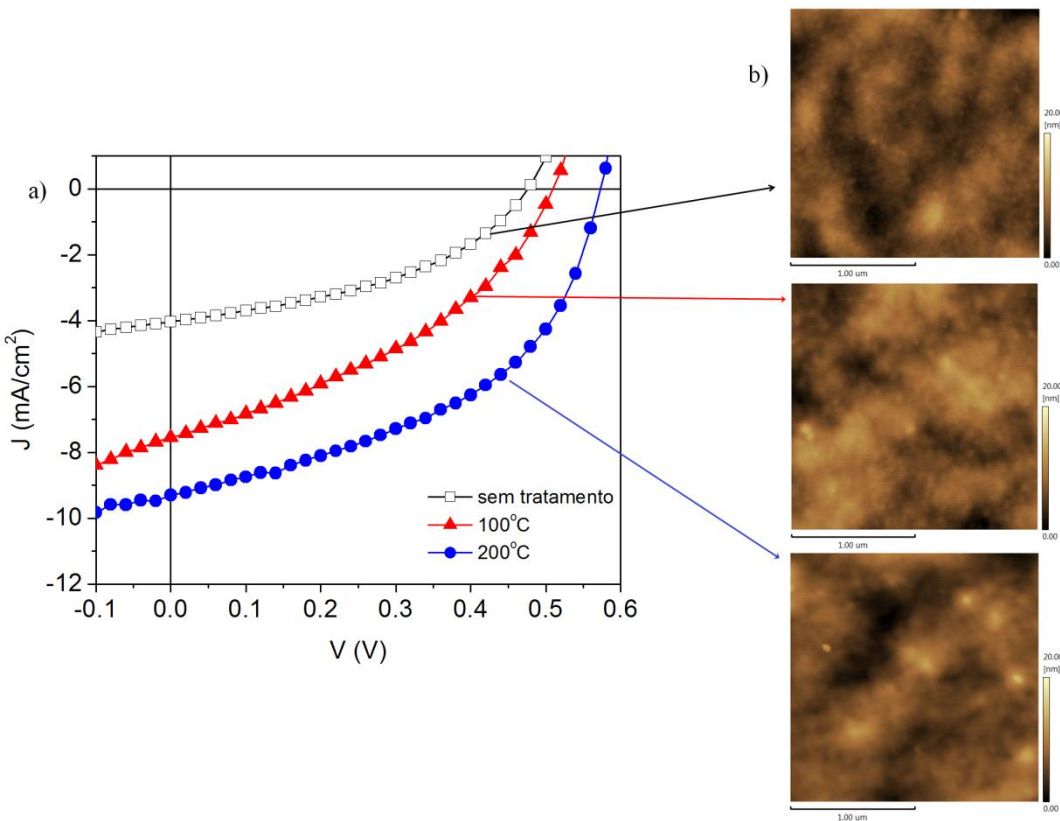


Figura 6-3 – a) curvas J - V obtidas para dispositivos BHJ sob iluminação AM1.5G com 100 mW/cm², b) imagens de AFM dos filmes de PSiF-DBT:PC71BM.

A Figura 6-4 mostra a distribuição espacial calculada dos orbitais considerando um oligômero modelo do polímero FA-PSiF-DBT. Os cálculos indicam que estes orbitais de fronteira têm propriedades eletrônicas, no estado fundamental, independentes entre si. Esta condição é essencial para materiais candidatos a serem usados como

camada ativa em dispositivos fotovoltaicos [138]. As simulações mostram que o HOMO está localizado principalmente na cadeia conjugada do copolímero, enquanto o LUMO está localizado na molécula de fulereno. Como consequência, a sobreposição espacial entre os estados eletrônicos do elétron e do buraco excitados por uma transição HOMO-LUMO é baixa, o que aumenta a separação inicial do par elétron-buraco geminado. A energia de ligação do par é então reduzida o que ajuda a dissociação carga. Além disso, uma transferência de carga intermolecular devido à formação da ligação Si-O e a interação entre os momentos de dipolo permanentes do PC71BM e da cadeia de PSiF-DBT criam um momento de dipolo apontando a partir do doador para o aceitador (na convenção negativo para positivo).

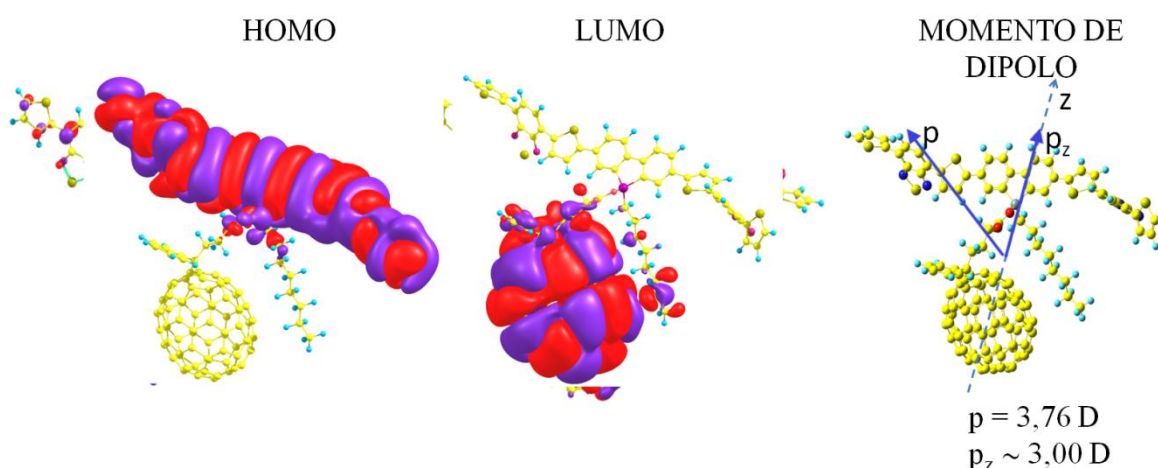


Figura 6-4 – Orbitais HOMO e LUMO (isovalor 0.001) e momento de dipolo obtido a partir de cálculos DFT B3LYP3-21G** para uma estrutura modelo de PSiF-DBT:PC71BM com o fulereno ancorado.

De acordo com a teoria da dissociação assistida por dipolo proposta por Arkhipov e colaboradores [88-90] os dipolos apontando a partir do doador para o aceitador criam uma barreira de potencial que confina o buraco na cadeia do polímero próxima da interface com fulereno. Assim, a presença de tais dipolos no estado fundamental impediria a recombinação de pares geminada e são essenciais para a dissociação dos éxcitons na heterojunção. A estrutura FA-PSiF-DBT aqui proposta também cumpre este requisito. Esta é uma característica muito importante do sistema FA- PSiF -DBT já que a ausência desses dipolos foi antecipada como a principal razão para a baixa eficiência de dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais do tipo “double cable” convencionais [88].

É importante de salientar que as simulações teóricas similares de complexos para o sistema P3HT:PCBM (C60) [45, 87] já havia demonstrado o papel desempenhado pela proximidade dos átomos de oxigênio negativo do grupo éster do PCBM e os átomos de hidrogênio com carga positiva dos grupos laterais da cadeia de polímero para minimizar a interação eletrostática entre as duas espécies. Este efeito origina uma conformação estável para o complexo na qual o grupo funcional do PCBM é orientado para a direção da cadeia polimérica. Interações eletrostáticas entre os momentos de dipolo permanentes do PCBM e do P3HT, a polarização das nuvens eletrônicas em cada molécula do complexo e a transferência parcial de elétrons no estado fundamental, do doador para o aceitador são, portanto, os responsáveis pelo surgimento desse dipolo. No sistema FA-PSiF-DBT, um efeito semelhante pode induzir a formação de um complexo estável com o grupo funcional do PC71BM rodado no sentido do polímero. Esta conformação pode ser um passo preliminar para a ancoragem final do fulereno na cadeia de PSiF-DBT.

6.2. Conclusões.

Foram observados indícios da formação de uma a estrutura onde o derivado de fulereno PC71BM é ancorado aos átomos de Si do grupo dibenzosilole do copolímero. Esta estrutura FA-PSiF-DBT foi induzida por um tratamento térmico usual após a deposição do filme. Neste estudo, foram utilizadas várias técnicas para monitorar a formação desta ligação Si-O. Em acordo, todas essas técnicas, de fato apontam para a formação de um sistema doador:aceitador nanoestruturado. Em contraste com o baixo rendimento fotovoltaico de polímeros com estrutura semelhante, porém quimicamente sintetizados, o dispositivo construído com este sistema FA-PSiF-DBT mostrou um PCE de 2,5% depois do tratamento térmico a 200°C. Simulações teóricas indicam que a ancoragem dos fulerenos preserva a presença de um forte momento de dipolo que aponta do doador para a molécula aceitadora da estrutura FA-PSiF-DBT como é encontrado em complexos polímero:fulereno usuais. Este dipolo (que está ausente em polímeros “*double-cable*” convencionais) cria uma barreira que evita a recombinação dos éxcitons. Além disso, a formação da estrutura de FA-PSiF-DBT tem a vantagem adicional de evitar a segregação de fase que podem conduzir à degradação e redução do desempenho do dispositivo depois de muitos ciclos de operação. Finalmente, a descoberta de que um derivado de aceitador pode ser ancorado ao polímero conjugado, usando átomos pesados como ponte, por meio de um tratamento térmico simples foi

totalmente inesperada. Ela abre novas possibilidades na busca por dispositivos de heterojunção de volume eficientes e morfologicamente estáveis.

Capítulo 7 Considerações Finais.

Nessa tese foram discutidas as principais características de um copolímero doador-aceitador contendo heteroátomos Si, mostrando o potencial deste tipo de material como camada ativa em dispositivos fotovoltaicos orgânicos. Devido às suas propriedades, como o largo espectro de absorção e boas propriedades de transporte, resultantes, possivelmente, de um maior comprimento das ligações devido à presença do heteroátomo de Si. Dois resultados importantes foram alcançados: a eficiência de conversão de energia, perto de 5%, para um dispositivo construído na chamada estrutura de bicamada e a ancoragem do fulereno, bastante incomum e inesperada, quando o derivado solúvel de fulereno é utilizado para construir o dispositivo na arquitetura de heterojunção de volume.

Os resultados obtidos a partir de PAS mostraram que os filmes de P*SiF*-DBT já tem uma estrutura bem organizada e empacotada desde sua deposição e que o tratamento térmico apenas atua como uma forma de melhorar a interface doador:aceitador, aumentando a taxa de dissociação éxciton quando uma estrutura de bicamada é considerada.

Uma vez que o tratamento térmico é, por vezes, um passo indesejado para a construção do dispositivo uma vez que este tipo de tratamento pode ser incompatível com a produção de dispositivos com grandes áreas e produção em grande escala, um tratamento alternativo foi proposto: a utilização de um aditivo. Vários trabalhos relatam a influência desses aditivos sobre a dispersão fulereno em dispositivos de heterojunção de volume. Entretanto, até onde se tem conhecimento, este é o primeiro relato do uso de aditivos na camada pura de polímero. De forma similar ao tratamento térmico, o aditivo aumenta a rugosidade da superfície do filme polimérico, bem como a sua porosidade que permite a difusão dos fulerenos termicamente sublimados, resultando em uma morfologia semelhante à heterojunção de volume. No entanto, esta forma de construção de uma heterojunção preserva uma camada rica em polímero perto do eletrodo transparente e uma camada rica em fulereno perto do eletrodo metálico, o que ajuda na coleta dos portadores nos respectivos eletrodos e evita processos de recombinação.

Finalmente, através da substituição do fulereno C_{60} por C_{70} uma eficiência de 5,7% foi alcançada, como mostram os resultados apresentados no Apêndice A. Esta melhoria na PCE vem principalmente da contribuição de C_{70} para a fotocorrente, uma

vez que a quebra de simetria da molécula em relação ao C_{60} permite um espectro de absorção mais largo na faixa do espectro visível.

Seguindo esse mesmo raciocínio, um dispositivo utilizando o derivado solúvel de C_{70} , o PC71BM, foi estudado.

Embora os desafios intrínsecos para construir este tipo de dispositivo (dispositivos BHJ), como o cuidado de garantir a melhor mistura possível entre o polímero e fulereno em solução e, conseqüentemente, uma boa morfologia após a deposição do filme, sem separação de fases e a conhecida baixa estabilidade do material em atmosfera ambiente, uma eficiência de conversão de energia de 2,5% foi conseguida. Esta eficiência pode estar relacionada com o novo efeito observado neste tipo de heterojunção, a formação da ligação Si-O, ligando o fulereno à cadeia conjugada do polímero, se assemelhando às chamadas estruturas “*double cable*”.

A ancoragem do fulereno é uma consequência da ligação fraca entre o Si e a cadeia lateral saturada. A temperatura utilizada para o tratamento térmico pode fornecer energia suficiente para romper esta ligação fraca e induzir a fixação fulereno ao átomo de Si do polímero de uma maneira que dipolo formado nessa estrutura é bem alinhado para auxiliar a dissociação éxciton, de acordo com a teoria proposta por Arkhipov.

Esta é uma estratégia interessante para assegurar uma estabilidade morfológica durante o tempo de vida do dispositivo. Em contraste com os resultados obtidos para a estrutura de fulereno ancorada aqui proposto, os “*double cable*” quimicamente sintetizados tiveram desempenhos decepcionantes. Uma possível razão para isto é que a cadeia de ligação foi geralmente uma cadeia saturada nas estruturas anteriores, sem a presença de um heteroátomo eletronegativo, como, por exemplo, o oxigênio. Esta possível explicação ainda está em discussão.

Finalmente, as diferentes maneiras de construir heterojunções foram apresentadas, bem como maneiras de modificar as interfaces doador/aceitador. A formação de bicamadas com a área de contato entre doador e aceitador aumentada, devido à rugosidade da superfície do filme de polímero e uma maneira interessante para construir uma estrutura com o fulereno ligado à cadeia polimérica. As propriedades de todas essas heterojunções foram estudadas tanto experimentalmente como teoricamente. Os resultados aqui apresentados podem dar algumas orientações para se projetar novos materiais, bem como formas de melhorar a eficiência e assegurar a estabilidade morfológica do dispositivo, que tem uma grande relevância científica e tecnológica.

Capítulo 8 Sugestões de trabalhos futuros.

Como sequências dos trabalhos aqui relatados são sugeridos os seguintes estudos:

- Estudo de outros copolímeros doador-aceitador contendo heteroátomos como o átomo de Si e comparação desses com os seus análogos sem heteroátomos.
- Estudos de novos materiais com perfil de absorção complementar aos polímeros para melhorar a absorção da camada ativa na faixa do espectro visível.
- Investigar a influência de outros aditivos no desempenho dos dispositivos.
- Investigar como os aditivos influenciam na estrutura morfológica dos materiais e conseqüentemente em sua estrutura eletrônica.
- Estudar maneiras de fabricação de estruturas bicamada com interface aumentada pela rugosidade através da deposição da camada aceitadora por solução.
- Investigar a dinâmica do processo de ancoragem do fulereno durante a fase em solução bem como sua ocorrência em outros materiais.
- Estudar o efeito da estrutura ancorada na dinâmica do processo de dissociação de éxcitons.
- Estudar a estabilidade morfológica da estrutura com o PC71BM ancorado à cadeia de PSiF-DBT.

Capítulo 9 Referências Bibliográficas.

1. Armstrong, A. *Solar is booming but solar parks could have unintended climate consequences*. 2014 [cited 2014 20/07/2014]; Available from: <http://www.theguardian.com/sustainable-business/solar-power-parks-impact-environment-soil-plants-climate>.
2. Energy, U.D.o. *Fossil Energy* 2014 [cited 2014 20/07/2014]; Available from: <http://energy.gov/science-innovation/energy-sources/fossil>.
3. *World Energy Outlook 2013*, in *International*, I.E. Agency, Editor. 2013.
4. Chiang, C.K., et al., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. *Physical Review Letters*, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
5. Burroughes, J.H., C.A. Jones, and R.H. Friend, *New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors*. *Nature*, 1988. **335**(6186): p. 137-141.
6. Garnier, F., et al., *All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques*. *Science*, 1994. **265**(5179): p. 1684-1686.
7. Torsi, L., et al., *Intrinsic Transport Properties and Performance Limits of Organic Field-Effect Transistors*. *Science*, 1996. **272**(5267): p. 1462-1464.
8. Burroughes, J.H., et al., *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. *Nature*, 1990. **347**(6293): p. 539-541.
9. Braun, D. and A.J. Heeger, *Visible light emission from semiconducting polymer diodes*. *Applied Physics Letters*, 1991. **58**(18): p. 1982-1984.
10. Greenham, N.C., et al., *Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities*. *Nature*, 1993. **365**(6447): p. 628-630.
11. Yu, G., et al., *Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions*. *Science*, 1995. **270**(5243): p. 1789-1791.
12. Halls, J.J.M., et al., *Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks*. *Nature*, 1995. **376**(6540): p. 498-500.
13. Lewis, N.S., *Toward Cost-Effective Solar Energy Use*. *Science*, 2007. **315**(5813): p. 798-801.
14. Hoth, C.N., et al., *Printing Highly Efficient Organic Solar Cells*. *Nano Letters*, 2008. **8**(9): p. 2806-2813.

15. Krebs, F.C., S.A. Gevorgyan, and J. Alstrup, *A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(30): p. 5442-5451.
16. Yamamoto, N.A.D., et al., *Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells*. Chemical Physics Letters, 2013. **572**(0): p. 73-77.
17. Liu, Y., et al., *Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells*. Nat Commun, 2014. **5**.
18. Krebs, F.C., *Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(7): p. 715-726.
19. NREL. *Research Cell Efficiency Records*. 2015 [cited 2015 21/02/2015]; Available from: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
20. Xu, Z., et al., *Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(8): p. 1227-1234.
21. Zhang, L., et al., *Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed by in situ polymerization of fulleride*. Sci. Rep., 2014. **4**.
22. Moliton, A. and R.C. Hiorns, *Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics*. Polymer International, 2004. **53**(10): p. 1397-1412.
23. L, I.P.e.D.P.E., *Handbook of thiophene-based materials*. 2009: John Wiley & Sons.
24. Zhou, H., L. Yang, and W. You, *Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells*. Macromolecules, 2012. **45**(2): p. 607-632.
25. Shaheen, S.E., et al., *2.5% efficient organic plastic solar cells*. Applied Physics Letters, 2001. **78**(6): p. 841-843.
26. Brabec, C.J., et al., *Effect of LiF/metal electrodes on the performance of plastic solar cells*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(7): p. 1288-1290.
27. Chen, T.-A., X. Wu, and R.D. Rieke, *Regiocontrolled Synthesis of Poly(3-alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties*. Journal of the American Chemical Society, 1995. **117**(1): p. 233-244.

28. Bao, Z., A. Dodabalapur, and A.J. Lovinger, *Soluble and processable regioregular poly(3-hexylthiophene) for thin film field-effect transistor applications with high mobility*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(26): p. 4108-4110.
29. Bob C. Schroeder, R.S.A., and Iain McCulloch, *Thiophene-Based High-Performance Donor Polymers for Organic Solar Cells*, in *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*, U.S. Christoph Brabec, Vladimir Dyakonov, Editor. 2014, Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany. p. 642.
30. van Bavel, S.S., et al., *P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Blend Composition and 3D Morphology on Device Performance*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(9): p. 1458-1463.
31. Dennler, G., M.C. Scharber, and C.J. Brabec, *Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells*. Advanced Materials, 2009. **21**(13): p. 1323-1338.
32. Kim, Y., et al., *A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells*. Nat Mater, 2006. **5**(3): p. 197-203.
33. Ma, W., et al., *Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(10): p. 1617-1622.
34. Reyes-Reyes, M., K. Kim, and D.L. Carroll, *High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl-(6,6)C61 blends*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(8): p. 083506.
35. Wu, Z., et al., *A beyond near-infrared response in a wide-bandgap ZnO/ZnSe coaxial nanowire solar cell by pseudomorphic layers*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(35): p. 14571-14576.
36. Coakley, K.M. and M.D. McGehee, *Conjugated Polymer Photovoltaic Cells*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4533-4542.
37. Morana, M., et al., *Nanomorphology and Charge Generation in Bulk Heterojunctions Based on Low-Bandgap Dithiophene Polymers with Different Bridging Atoms*. Advanced Functional Materials, 2010. **20**(7): p. 1180-1188.

38. Guilbert, A.A.Y., et al., *Influence of Bridging Atom and Side Chains on the Structure and Crystallinity of Cyclopentadithiophene–Benzothiadiazole Polymers*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(2): p. 1226-1233.
39. Zhou, H., et al., *A Weak Donor–Strong Acceptor Strategy to Design Ideal Polymers for Organic Solar Cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. **2**(5): p. 1377-1383.
40. Gong, X., *Toward high performance inverted polymer solar cells*. Polymer, 2012. **53**(24): p. 5437-5448.
41. Wang, E., et al., *High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(3): p. 033307.
42. Sariciftci, N.S., et al., *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, 1992. **258**(5087): p. 1474-1476.
43. Brabec, C.J., et al., *Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time*. Chemical Physics Letters, 2001. **340**(3–4): p. 232-236.
44. Schilinsky, P., C. Waldauf, and C.J. Brabec, *Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(20): p. 3885-3887.
45. Marchiori, C.F.N. and M. Koehler, *Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations*. Synthetic Metals, 2010. **160**(7–8): p. 643-650.
46. Pfuetzner, S., et al., *Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C70 fullerenes*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(22): p. 223307.
47. Gasparini, N., et al., *Neat C70-Based Bulk-Heterojunction Polymer Solar Cells with Excellent Acceptor Dispersion*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(23): p. 21416-21425.
48. Jin, F., et al., *Highly efficient organic tandem solar cell based on SubPc:C70 bulk heterojunction*. Organic Electronics, 2014. **15**(12): p. 3756-3760.
49. Graja, A. and J.-P. Farges, *Optical spectra of C60 and C70 complexes: their similarities and differences*. Advanced Materials for Optics and Electronics, 1998. **8**(5): p. 215-228.
50. Orlandi, G. and F. Negri, *Electronic states and transitions in C60 and C70 fullerenes*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2002. **1**(5): p. 289-308.

51. Wudl, F., *The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fullerenes*. Accounts of Chemical Research, 1992. **25**(3): p. 157-161.
52. Hummelen, J.C., et al., *Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives*. The Journal of Organic Chemistry, 1995. **60**(3): p. 532-538.
53. Wöhrle, D. and D. Meissner, *Organic Solar Cells*. Advanced Materials, 1991. **3**(3): p. 129-138.
54. Brédas, J.-L., J. Cornil, and A.J. Heeger, *The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers*. Advanced Materials, 1996. **8**(5): p. 447-452.
55. S. F. Alvarado, P.F.S., D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley, *Direct Determination of the Exciton Binding Energy of Conjugated Polymers Using a Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett., 1998. **81**(1082).
56. Cheknane, A., et al., *An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling*. Microelectronics Journal, 2008. **39**(10): p. 1173-1180.
57. Paul A. Lane, Z.H.K., *Solid -State Organic Photovoltaics: A review of Molecular and Polymeric Devices*, in *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, N.S.S. Sam-Shajing Sun, Editor. 2005, CRC Press.
58. Tang, C.W., *Two-layer organic photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1986. **48**(2): p. 183-185.
59. Halls, J.J.M., et al., *Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C60 heterojunction photovoltaic cell*. Applied Physics Letters, 1996. **68**(22): p. 3120-3122.
60. Pettersson, L.A.A., L.S. Roman, and O. Inganäs, *Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(1): p. 487-496.
61. Stübinger, T. and W. Brütting, *Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells*. Journal of Applied Physics, 2001. **90**(7): p. 3632-3641.
62. Chen, D., et al., *P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology*. Nano Letters, 2011. **11**(2): p. 561-567.
63. Brabec, C.J., et al., *Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(3): p. 1185-1199.

64. Chiu, M.-Y., et al., *Morphologies of Self-Organizing Regioregular Conjugated Polymer/Fullerene Aggregates in Thin Film Solar Cells*. *Macromolecules*, 2010. **43**(1): p. 428-432.
65. Krebs, F.C., et al., *25th Anniversary Article: Rise to Power – OPV-Based Solar Parks*. *Advanced Materials*, 2014. **26**(1): p. 29-39.
66. Liu, W., et al., *Roll-coating fabrication of ITO-free flexible solar cells based on a non-fullerene small molecule acceptor*. *RSC Advances*, 2015. **5**(45): p. 36001-36006.
67. Trupke, T., M.A. Green, and P. Würfel, *Improving solar cell efficiencies by down-conversion of high-energy photons*. *Journal of Applied Physics*, 2002. **92**(3): p. 1668-1674.
68. Hiramoto, M., M. Suezaki, and M. Yokoyama, *Effect of Thin Gold Interstitial-layer on the Photovoltaic Properties of Tandem Organic Solar Cell*. *Chemistry Letters*, 1990. **19**(3): p. 327-330.
69. Kim, S.-S., et al., *Plasmon enhanced performance of organic solar cells using electrodeposited Ag nanoparticles*. *Applied Physics Letters*, 2008. **93**(7): p. 073307.
70. Arici, E., N.S. Sariciftci, and D. Meissner, *Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS₂ in Organic Matrices*. *Advanced Functional Materials*, 2003. **13**(2): p. 165-171.
71. Hau, S.K., et al., *Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer*. *Applied Physics Letters*, 2008. **92**(25): p. 253301.
72. Hagen, J., et al., *Novel hybrid solar cells consisting of inorganic nanoparticles and an organic hole transport material*. *Synthetic Metals*, 1997. **89**(3): p. 215-220.
73. Hoppe, H. and N.S. Sariciftci, *Organic solar cells: An overview*. *Journal of Materials Research*, 2004. **19**(07): p. 1924-1945.
74. Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*. 2 edition ed. 1981: Wiley-Interscience.
75. Nunzi, J.-M., *Organic photovoltaic materials and devices*. *Comptes Rendus Physique*, 2002. **3**(4): p. 523-542.
76. Moliton, A. and J.-M. Nunzi, *How to model the behaviour of organic photovoltaic cells*. *Polymer International*, 2006. **55**(6): p. 583-600.

77. Koehler, M., et al., *The current-voltage characteristics of polymer/C60 diodes in the dark: A direct way to assess photovoltaic devices efficiency parameters*. Applied Physics Letters, 2013. **103**(3): p. 033304.
78. Yamamoto, N.A.D., et al., *Charge transport model for photovoltaic devices based on printed polymer: Fullerene nanoparticles*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. **141**: p. 171-177.
79. Heath, J.R., R.F. Curl, and R.E. Smalley, *The UV absorption spectrum of C60 (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 Å*. The Journal of Chemical Physics, 1987. **87**(7): p. 4236-4238.
80. Reber, C., et al., *Luminescence and absorption spectra of carbon (C60) films*. The Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(6): p. 2127-2129.
81. Scharber, M.C., et al., *Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency*. Advanced Materials, 2006. **18**(6): p. 789-794.
82. Potscavage, W.J., S. Yoo, and B. Kippelen, *Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(19): p. 193308.
83. Potscavage, W.J., A. Sharma, and B. Kippelen, *Critical Interfaces in Organic Solar Cells and Their Influence on the Open-Circuit Voltage*. Accounts of Chemical Research, 2009. **42**(11): p. 1758-1767.
84. Perez, M.D., et al., *Molecular and Morphological Influences on the Open Circuit Voltages of Organic Photovoltaic Devices*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(26): p. 9281-9286.
85. Vandewal, K., et al., *On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells*. Nat Mater, 2009. **8**(11): p. 904-909.
86. Vandewal, K., et al., *Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells*. Physical Review B, 2010. **81**(12): p. 125204.
87. Marchiori, C.F.N. and M. Koehler, *Density functional theory study of the dipole across the P3HT:PCBM complex: the role of polarization and charge transfer*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(21): p. 215104.
88. Arkhipov, V.I., P. Heremans, and H. Bässler, *Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?* Applied Physics Letters, 2003. **82**(25): p. 4605-4607.

89. Koehler, M., M.C. Santos, and M.G.E. da Luz, *Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor/acceptor interface*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(5): p. -.
90. Baranovskii, S.D., et al., *Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012. **3**(9): p. 1214-1221.
91. Tuomisto, F., *Vacancy defects in semiconductor materials for opto and spin electronics* in *Department of Engineering Physics and Mathematics*. 2005, Helsinki University of Technology: Espoo, Finland.
92. Procházka, I., *POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY*. Materials Structure, 2001. **8**(2): p. 6.
93. Jean, Y.C., et al., *Applications of positron annihilation spectroscopy to polymeric membranes*. Desalination, 2008. **234**(1–3): p. 89-98.
94. Risko, C., M.D. McGehee, and J.-L. Bredas, *A quantum-chemical perspective into low optical-gap polymers for highly-efficient organic solar cells*. Chemical Science, 2011. **2**(7): p. 1200-1218.
95. Phillips, H., et al., *Orbital gap predictions for rational design of organic photovoltaic materials*. Organic Electronics, 2014. **15**(7): p. 1509-1520.
96. Canestraro, C.D., et al., *The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor–acceptor–donor copolymers*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011. **95**(8): p. 2287-2294.
97. Macedo, A.G., et al., *Hole mobility effect in the efficiency of bilayer heterojunction polymer/C60 photovoltaic cells*. Applied Physics Letters, 2011. **98**(25): p. -.
98. Marchiori, C.F.N., et al., *Performance of fluorene and terthiophene copolymer in bilayer photovoltaic devices: The role of the polymer conformations*. Organic Electronics, 2012. **13**(11): p. 2716-2726.
99. Lewars, E., *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics*. 2003: Kluwer Academic Publishers.
100. Kohn, W., *Electronic Structure of Matter - Wave functions and Density Functionals*. Nobel Lecture, 1998.
101. Levine, I.N., *Quantum Chemistry*. 1991: (Prentice Hall).
102. Ostlund, A.S.e.N., *Modern Quantum Chemistry*. 1989: Dover.

103. Lowe, J.P., *Quantum Chemistry*. 1978: Academic Press, New York.
104. Parr, R.G., *Quantum Theory of Molecular Electronic Structure* 1963: Benjamin, New York.
105. Levine, I.N., *Quantum Chemistry*. 7 edition ed. 2013: Prentice Hall.
106. Roothaan, C.C.J., *New Developments in Molecular Orbital Theory*. Reviews of Modern Physics, 1951. **23**(2): p. 69-89.
107. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*. 1999: John Wiley and Sons.
108. Custódio, N.M.e.R., *Teoria do Funcional de Densidade*. Química Nova, 1995. **18**: p. 44–55.
109. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, 1964. **136**(3B): p. B864-B871.
110. Yang, R.G.P.e.W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1989: Oxford University Press.
111. Wagner, K.B.e.O., *DFT in a nutshell*. Int. J. of Quant. Chem. , 2012. **113**: p. 96–101.
112. Quinn, J.F., et al., *Tailoring the Chain Packing in Ultrathin Polyelectrolyte Films Formed by Sequential Adsorption: Nanoscale Probing by Positron Annihilation Spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(48): p. 19808-19819.
113. Dlubek, G. and N. Meyendorf, *Positron Annihilation Spectroscopy (PAS)*, in *Nondestructive Materials Characterization*, N.H. Meyendorf, P. Nagy, and S. Rokhlin, Editors. 2004, Springer Berlin Heidelberg. p. 374-411.
114. Tuomisto, F. and I. Makkonen, *Defect identification in semiconductors with positron annihilation: Experiment and theory*. Reviews of Modern Physics, 2013. **85**(4): p. 1583-1631.
115. M.J. Frisch, G.W.T., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin, and J.C. Burant et al., *Gaussian 03, revision C. 02*. 2004: Gaussian, Inc. Wallingford, CT 26.
116. Gorelsky, S.I., *AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis*. 2011: University of Ottawa.
117. Gorelsky, S.I. and A.B.P. Lever, *Electronic structure and spectra of ruthenium diimine complexes by density functional theory and INDO/S. Comparison of the two methods*. Journal of Organometallic Chemistry, 2001. **635**(1–2): p. 187-196.

118. Aradi, B., B. Hourahine, and T. Frauenheim, *DFTB+, a Sparse Matrix-Based Implementation of the DFTB Method*[†]. The Journal of Physical Chemistry A, 2007. **111**(26): p. 5678-5684.
119. Garcia-Basabe, Y., et al., *Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches*. Journal of Applied Physics, 2014. **115**(13): p. 134901.
120. Aarnio, H., et al., *Spontaneous Charge Transfer and Dipole Formation at the Interface Between P3HT and PCBM*. Advanced Energy Materials, 2011. **1**(5): p. 792-797.
121. Kekuda, D., et al., *Modulation of Donor–Acceptor Interface through Thermal Treatment for Efficient Bilayer Organic Solar Cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(6): p. 2764-2768.
122. Peet, J., et al., *Method for increasing the photoconductive response in conjugated polymer/fullerene composites*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(25): p. 252105.
123. Moet, D.J.D., et al., *Enhanced dissociation of charge-transfer states in narrow band gap polymer:fullerene solar cells processed with 1,8-octanedithiol*. Applied Physics Letters, 2010. **96**(21): p. 213506.
124. Lou, S.J., et al., *Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(51): p. 20661-20663.
125. Wang, D.H. and A.K.K. Kyaw, *Roles of solvent additive in organic photovoltaic cells through intensity dependence of current-voltage characteristics and charge recombination*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(10): p. 103301.
126. Cheng, P., et al., *Comparison of additive amount used in spin-coated and roll-coated organic solar cells*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(45): p. 19542-19549.
127. Liu, C., et al., *The influence of binary processing additives on the performance of polymer solar cells*. Nanoscale, 2014. **6**(23): p. 14297-14304.
128. Lampert, M.A., *Current Injection in Solids*. 1970, New Your: Academic Press.
129. N. F. Mott, R.W.G., *Electronic Process in Ionic Cristals*. 1940, New York: O.U.P.

130. Martin Pope, C.E.S., *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2 edition ed. 1999: Oxford University Press.
131. Valkama, S., et al., *Hierarchical Porosity in Self-Assembled Polymers: Post-Modification of Block Copolymer–Phenolic Resin Complexes by Pyrolysis Allows the Control of Micro- and Mesoporosity*. *Advanced Functional Materials*, 2007. **17**(2): p. 183-190.
132. Yamamoto, N.A.D., et al., *Synthesis and Solar Cell Application of New Alternating Donor–Acceptor Copolymers Based on Variable Units of Fluorene, Thiophene, and Phenylene*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(35): p. 18641-18648.
133. Marchiori, C.F.N., et al., *Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60*. *Applied Physics Letters*, 2015. **106**(13): p. 133301.
134. Drees, M., et al., *Creation of a gradient polymer-fullerene interface in photovoltaic devices by thermally controlled interdiffusion*. *Applied Physics Letters*, 2002. **81**(24): p. 4607-4609.
135. Markov, D.E., et al., *Accurate Measurement of the Exciton Diffusion Length in a Conjugated Polymer Using a Heterostructure with a Side-Chain Cross-Linked Fullerene Layer*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. **109**(24): p. 5266-5274.
136. Fischer, F., et al., *Measuring Reduced C60 Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy*. *Advanced Functional Materials*, 2014. **24**(39): p. 6172-6177.
137. Garcia-Basabe, Y., et al., *Charge Transfer Dynamics and Molecular Orientation Probed by Core Electron Spectroscopies on thermal-annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014. **118**(41): p. 23863-23873.
138. Cravino, A. and N.S. Sariciftci, *Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. **12**(7): p. 1931-1943.
139. Cravino, A. and N.S. Sariciftci, *Organic electronics: Molecules as bipolar conductors*. *Nat Mater*, 2003. **2**(6): p. 360-361.

140. Ramos, A.M., et al., *Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(27): p. 6714-6715.
141. Tan, Z.a., et al., *Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor–Acceptor Double-Cable Polythiophene with High Content of C60 Pendant*. Macromolecules, 2007. **40**(6): p. 1868-1873.
142. Topham, P.D., A.J. Parnell, and R.C. Hiorns, *Block copolymer strategies for solar cell technology*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011. **49**(16): p. 1131-1156.
143. Mohamad, D.K., et al., *A novel 2,7-linked carbazole based “double cable” polymer with pendant perylene diimide functional groups: preparation, spectroscopy and photovoltaic properties*. J. Mater. Chem., 2011. **21**: p. 851–862.
144. Okawara, R., D.E. Webster, and E.G. Rochow, *The Infrared Spectra of the Methylacetoxysilanes and Some Methyltin Carboxylates. The Configuration of the Trimethyltin and the Dimethyltin Cations*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(13): p. 3287-3290.
145. Smith, A.L., *Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds*. Spectrochimica Acta, 1960. **16**(1–2): p. 87-105.
146. Tamao, K., *Oxidative cleavage of the Silicon-Carbon bond: Development, Mechanism, Scope and Limitations*, in *Advances in Silicon chemistry*, G.L. Larson, Editor. 1996, JAI Press INC: Morrisville, PA. p. 1-62.
147. Miyanishi, S., et al., *Fullerene attached all-semiconducting diblock copolymers for stable single-component polymer solar cells*. Chemical Communications, 2010. **46**(36): p. 6723-6725.

APÊNDICE A

Dispositivos fotovoltaicos em estrutura de heterojunção em bicamada: Influência do aceitador no desempenho dos dispositivos.

No capítulo 5 foi discutido a influência de diferentes tratamentos na eficiência dos dispositivos fotovoltaicos usando o copolímero PSiF-DBT como camada ativa. Nesse capítulo serão discutidas as diferenças entre dois diferentes fulerenos, o C_{60} e o C_{70} e eles influenciam na eficiência de dispositivos usando o mesmo copolímero PSiF-DBT como camada ativa.

1. Resultados e discussões C_{60} e C_{70} como material aceitador de elétrons

A principal diferença entre as estruturas da molécula de C_{60} e C_{70} é a seguinte: o C_{60} é composto por doze anéis pentagonais e 20 anéis hexagonais organizados de forma esférica com diâmetro de cerca de 1nm; sua simetria é o grupo de pontos icosaedral I_h enquanto o C_{70} tem alguns anéis hexagonais adicionais ao longo de uma linha equatorial, e, portanto, possui uma estrutura mais alongada pertencente à simetria D_{5h} [1].

Devido às simetrias distintas, as propriedades eletrônicas e vibracionais desses dois fulerenos são bastante diferentes. Por exemplo, o C_{60} tem um baixo coeficiente de absorção na faixa visível do espectro, resultando numa fraca contribuição para a fotocorrente gerada em dispositivos fotovoltaicos. Por outro lado, o C_{70} tem uma forte absorção nessa faixa, levando a uma maior geração de éxciton e um consequente aumento da fotocorrente. Este efeito ocorre apesar de ambos os fulerenos têm aproximadamente o mesmo gap ótico (aproximadamente 1,76eV). A explicação reside na simetria do C_{70} que quebra a degenerescência de muitas transições eletrônicas no espectro de absorção do C_{60} [2]. Além disso, as transições eletrônicas com baixa energia derivada da excitação HOMO→LUMO são proibidas por simetria para o C_{60} porque envolvem estados com a mesma paridade (h_u para o orbital HOMO e t_{1u} para o LUMO) [2]. Em contraste, as simetrias dos dois orbitais moleculares não ocupados de mais baixas energias e dos dois orbitais ocupados de maior energia do C_{70} dão origem a estados excitados permitidos por dipolo [2]. Assim, esta molécula tem um maior número de transições permitidas na faixa do espectro visível, em comparação com o C_{60} .

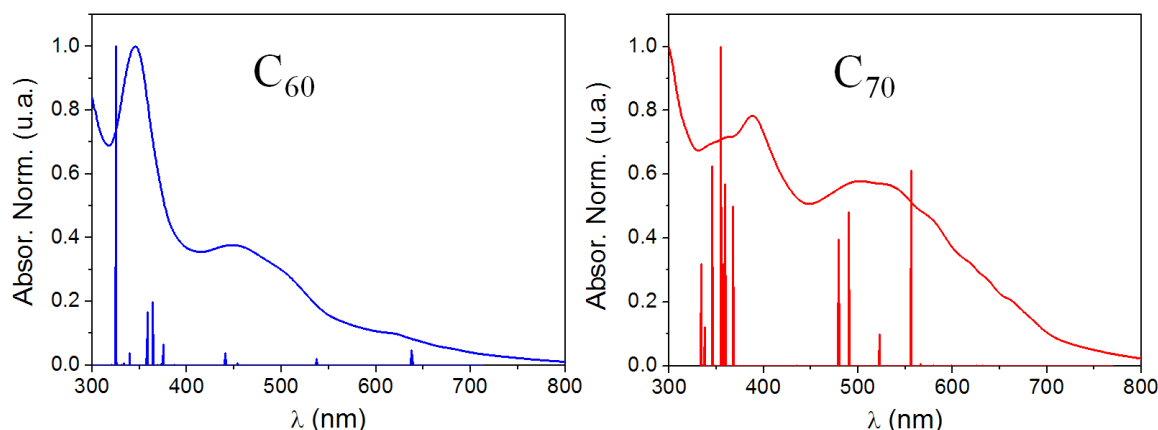


Figura 1 – Espectro de absorção do C_{60} e C_{70} . As linhas verticais mostram as transições eletrônicas simuladas. As simulações foram feitas usando o método semi-empírico ZINDO como implementado no pacote ORCA.

Essas características são evidenciadas na Figura 2, onde se comparou o espectro de absorção de filmes finos de ambos os fulerenos com as transições eletrônicas verticais calculadas para cada uma das moléculas isoladas. Como mostramos na figura, há muitas transições eletrônicas na molécula C_{70} que não são observadas na molécula de C_{60} . Pode-se também ver que as transições calculadas para os fulerenos isolados não correspondem a muitas estruturas do espectro experimental para comprimentos de onda maiores do que 400nm, no caso do C_{60} e 600nm no caso do C_{70} . Essas estruturas são originárias de efeitos de estado sólido, como será discutido abaixo (ver Figura 2).

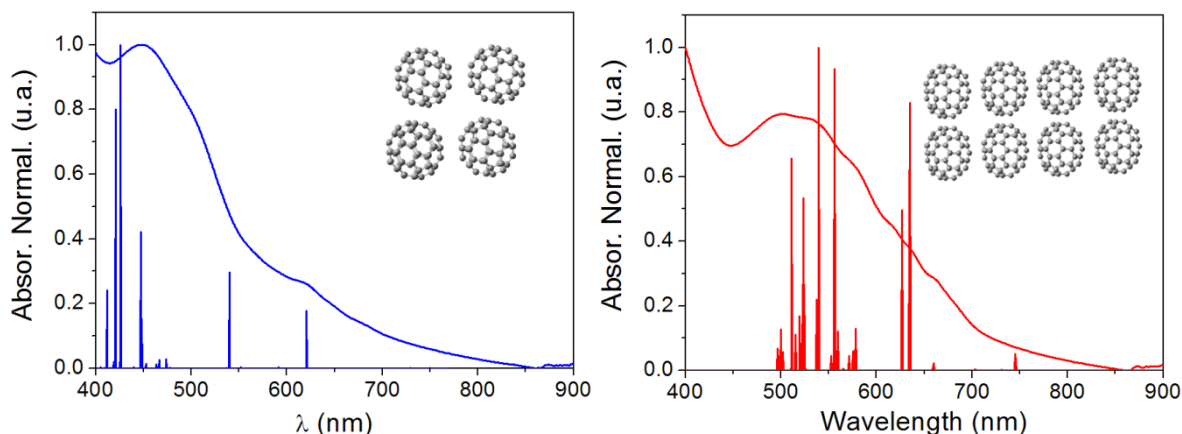


Figura 2 – Comparação entre os espectros de absorção do C_{60} e do C_{70} e as transições eletrônicas simuladas para aglomerados modelos de C_{60} e C_{70} .

Outro ponto interessante é a influência da forma da molécula na estrutura eletrônica dos fulerenos. O cinturão adicional de anéis hexagonais planos em torno do equador do C_{70} aumenta o “caráter π ” desta molécula quando comparado com a molécula de C_{60} que é esférica. Este efeito pode aumentar o acoplamento eletrônico entre moléculas que formam os agregados de C_{70} . As propriedades ópticas dos filmes de

C₆₀ e C₇₀ medidas por Kazaoui e colaboradores [3] estão de acordo com esta hipótese. Eles mostraram que as transições eletrônicas 0-0, correspondentes a éxcitons do tipo Frenkel (transições eletrônicas intramoleculares), são observadas em energias com valores aproximados em ambos os fulerenos (1,85eV e 1,82eV em C₆₀ e C₇₀, respectivamente). No entanto, os éxcitons de transferência de carga (CT) (elétrons e buracos separados em moléculas vizinhas de fulereno) são observados a energias mais baixas para o C₇₀ em comparação com o C₆₀ (CT1 de 2,35eV e 1,85eV para C₆₀ e C₇₀, respectivamente). A energia de excitação menor necessária para criar um éxciton CT no C₇₀ indica que os acoplamentos eletrônicos de fato são maiores neste tipo de fulereno. Esta propriedade favorece o transporte eletrônico, o que pode resultar em menores resistências em série nos dispositivos fotovoltaicos que utilizam C₇₀.

Uma interação π - π mais forte tende a aumentar o tamanho dos agregados moleculares formados por moléculas de C₇₀ em relação ao tamanho dos agregados formados por moléculas de C₆₀ [4]. Um indicativo deste efeito é encontrado na Figura 2, que mostra o espectro de absorção de filmes de C₆₀ e C₇₀ para comprimentos de onda superiores a 400nm. Nesta figura também são plotadas as transições eletrônicas verticais de aglomerados modelo de C₆₀ e C₇₀ calculadas usando a aproximação semi-empírica ZINDO.

As estruturas desses agregados modelo são mostradas no canto superior direito da figura respectiva. Pode-se ver que as transições eletrônicas calculadas para um cluster de quatro moléculas de C₆₀ já é capaz de reproduzir as principais características dos espectros de absorção do filme de C₆₀. No entanto, é necessário um conjunto de, pelo menos, oito moléculas para reproduzir o espectro de absorção do filme de C₇₀. Além disso, as medições de difração de raio X dos filmes de fulereno considerando reflexões ao longo do plano 111 revelou a presença de cristalitos com um tamanho médio de 16,89nm e 18,74nm para o C₆₀ e C₇₀, respectivamente. Este resultado pode ser visualizado através da comparação das imagens de AFM, mostrada na Figura 3. É possível ver que, de fato, o filme de C₇₀ apresenta domínios cristalinos maiores que o filme de C₆₀.

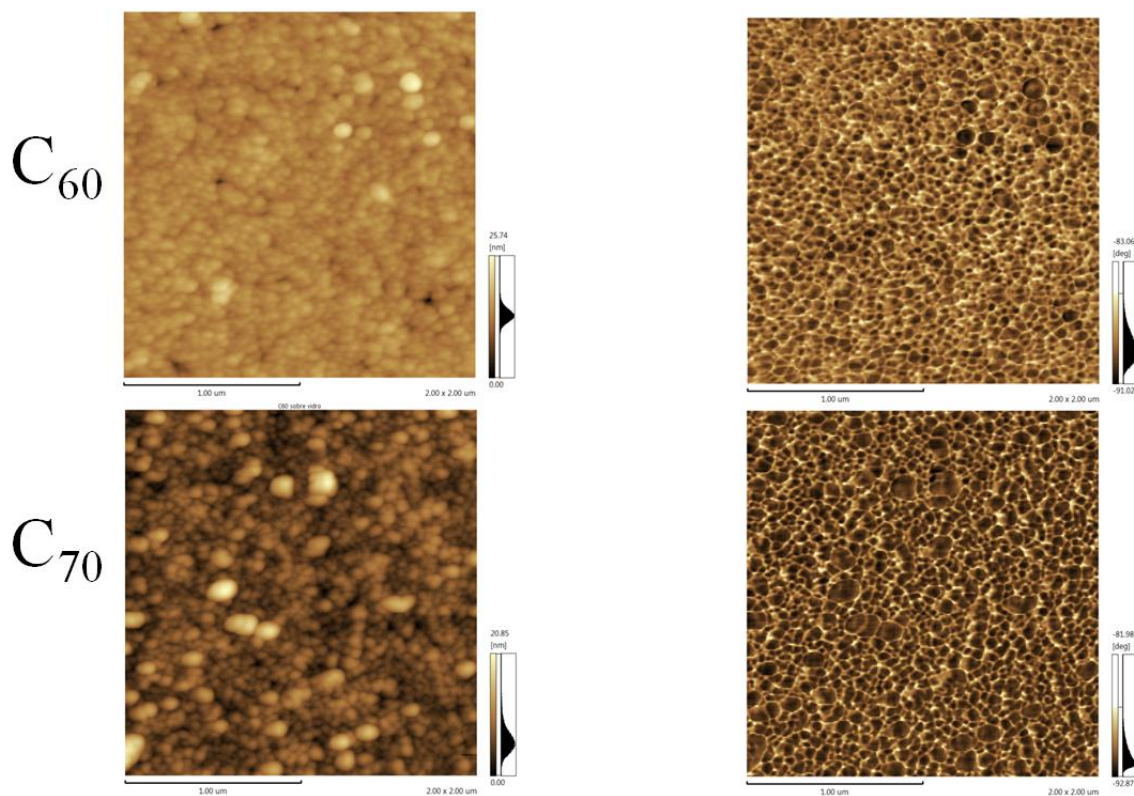


Figura 3 – Imagem de AFM para a topografia (esquerda) e contraste de fase (direita) para filmes de C₆₀ e C₇₀.

1.2. Dispositivos fotovoltaicos usando a interface PSiF/C₆₀ (70).

A Figura 4 a) mostra as curvas J - V para os dispositivos PSiF-DBT/C₆₀ e PSiF/C₇₀ tratados termicamente a 100°C sob iluminação AM1.5G e os parâmetros de caracterização são mostrados na Tabela 1. O dispositivo usando C₆₀ como aceitador tem uma J_{sc} de 10,64mA/cm² e um V_{oc} de 0,79V com um FF de 47%, resultando em um PCE de 3,99%. Os dispositivos usando C₇₀ tem uma J_{sc} de 16,85mA/cm² e uma V_{oc} de 0,72V com um FF de 47%, resultando em um PCE de 5,75%. É claro, então, que os dispositivos que tem o C₇₀ como aceitador de elétrons tem um desempenho superior em comparação com os respectivos dispositivos baseados no C₆₀.

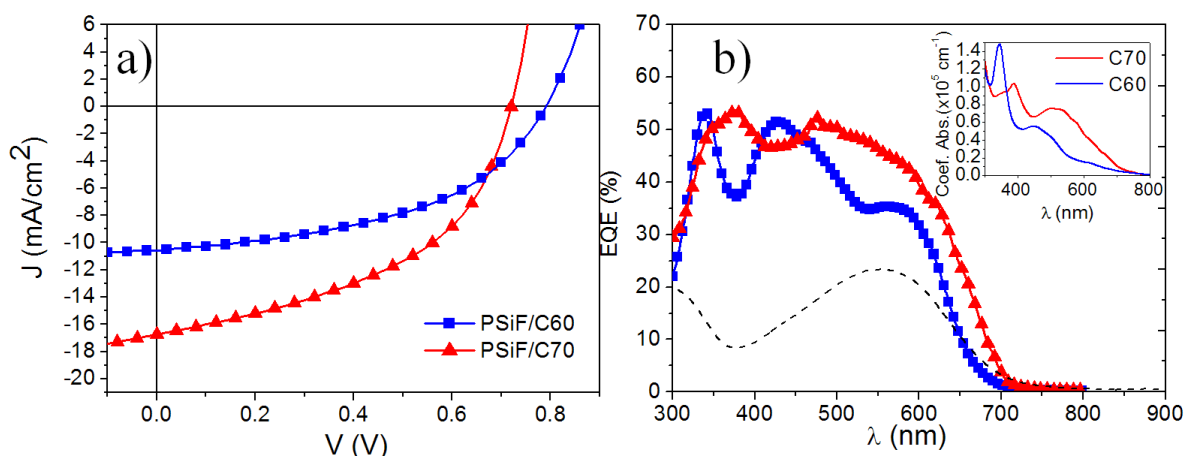


Figura 4 – a) curvas J - V para os dispositivos ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C60/Al e ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT/C70/Al tratados a 100°C. b) EQE para os mesmos dispositivos PSiF/C60 e PSiF/C70 bem como o espectro UV-Vis do PSiF-DBT (linha tracejada). A figura inserida no topo mostra os espectros de absorção do C₆₀ (linha azul) e C₇₀ (linha vermelha).

Há um aumento de quase 38% nos valores de J_{sc} quando C₇₀ é usado como aceitador de elétrons, o que concorda com trabalhos anteriores que comparam o desempenho desses fulerenos em células solares baseadas em moléculas pequenas [5-7] ou versões funcionalizadas destes fulerenos em células solares poliméricas na estrutura BHJ. O melhor desempenho dos dispositivos com C₇₀ é atribuído à maior absorção de luz desse fulereno na faixa do espectro visível. Isto é confirmado na Figura 4 b) que compara o EQE dos dispositivos PSiF-DBT/C₆₀ e PSiF-DBT/C₇₀. É possível ver que na região entre 550-600nm a geração fotocorrente é dominada principalmente pelas propriedades de absorção do copolímero em ambos os tipos de dispositivos. No entanto, o dispositivo com C₇₀ tem uma boa absorção na faixa visível do espectro com contribuições adicionais para o EQE no intervalo entre 600nm e 700nm.

Outro parâmetro que contribui para a maior eficiência de dispositivos com C₇₀ é menor resistência em série do dispositivo quando comparada com a resistência obtida para dispositivos onde o C₆₀ é aceitador. Como discutido acima, os valores mais baixos de R_s são, provavelmente, devido ao maior acoplamento π - π entre as moléculas de C₇₀. Este resultado está de acordo com as medições que encontraram valores de condutividade elétrica mais elevada para o filme C₇₀ em relação ao filme C₆₀ tanto no escuro quanto sob iluminação [7].

Na Tabela 1 também se pode ver que os dispositivos com C₆₀ e C₇₀ têm respostas diferentes após o tratamento térmico a 100°C. Por exemplo, a J_{sc} aumenta até 25% no dispositivo com C₆₀ após o tratamento enquanto este aumento é consideravelmente mais elevado para o dispositivo com C₇₀ (62%).

Tabela 1 – Comparação entre dispositivos sem tratamento térmico e tratados a 100°C usando C₆₀ ou C₇₀ como material aceitador de elétrons.

PSiF-DBT/C₆₀						
	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	R _s (Ω. cm ²)	R _{sh} (Ω cm ²)	FF (%)	PCE (%)
As cast	0,77	5,55	30,25	446,77	47	2,00
100°C	0,79	10,64	15,23	241,23	47	4,00
PSiF-DBT/C₇₀						
As cast	0,76	10,37	21,82	203,97	43	3,40
100°C	0,72	16,85	6,87	116,82	47	5,75

Além disso, a redução nas resistências de série e shunt induzidas pelo tratamento térmico são maiores no dispositivo com C₇₀. Estes efeitos podem ser atribuídos ao maior tamanho dos cristalitos de C₇₀. O tamanho dos agregados de C₇₀, que são maiores, não permite a penetração destes nos vales formados na superfície do filme de PSiF-DBT. Como consequência, a área de contato entre o dador e aceitador após a evaporação da camada de fulereno sobre o filme de PSiF-DBT é inferior para o C₇₀ o que reduz a eficiência da dissociação dos éxciton. Em contraste, os cristalitos menores de C₆₀ podem facilmente penetrar nessas regiões.

Os efeitos acima descritos podem ser relacionados com a redução da resistência em série em dispositivos baseados em C₇₀ após o tratamento térmico. Nestas amostras, R_s cai em cerca de 1/3 o que compensa a redução simultânea da resistência shunt (que cai em 1/2). Como resultado, o FF da amostra tratada é maior do que o FF do sem tratamento térmico. A maior penetração das moléculas de C₇₀ nas regiões de vale da superfície do filme de polímero após tratamento implica que elétrons no aceitador e os buracos no doador estão confinados em uma região mais próxima perto da interface entre os materiais. Este efeito neutraliza parcialmente a carga espacial líquida na região o que diminui a resistência de contato. Além disso, o tratamento térmico adicional, após a deposição da camada de fulereno pode induzir rotações da molécula de C₇₀ em torno do seu eixo mais longo [8]. Este grau de liberdade adicional da molécula de C₇₀ (que não está presente na molécula C₆₀ devido à maior simetria deste fulereno) pode produzir uma reorganização da morfologia camada de C₇₀ que favorecem o transporte de carga [9].

2. Conclusões

Nesse capítulo foi apresentada uma estratégia para melhorar o PCE de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, melhorando a contribuição de material aceitador

para a geração de fotocorrente. Isto é feito escolhendo um aceitador com um espectro de absorção mais amplo na faixa visível. Este aceitador é o fulereno C_{70} . Como discutido acima o C_{70} tem várias vantagens quando comparado com o C_{60} , como o aumento do caráter π devido à faixa adicional de anéis hexagonais planos em torno do equador, o que pode favorecer o transporte de carga.

Como o C_{70} tem uma menor simetria, transições eletrônicas proibidas por dipolo para o fulereno C_{60} , são permitidas para a molécula de C_{70} , levando a um coeficiente de absorção superior entre 300nm e 800nm. O perfil de absorção de C_{70} tem um comportamento complementar à absorção de PSiF-DBT. Como resultado, um largo EQE foi obtido cobrindo a toda a faixa entre 300nm a 700nm. A consequência desta melhoria no EQE é um aumento próximo a 38% em J_{sc} elevando o PCE até 5,75%. Esta notável melhoria na PCE é devido, principalmente, ao baixo valor de R_s obtido para dispositivos baseados C_{70} . Os nossos resultados também mostram que os dispositivos baseados C_{70} são mais sensíveis a um tratamento térmico. Como discutido no capítulo 5, o tratamento térmico é responsável por aumentar a interface dador-aceitador, resultando numa melhora do PCE. Aqui nós mostramos que uma vez que o C_{70} tende a formar cristalitos maiores, em comparação com o C_{60} e que a rugosidade da superfície é mais impactante nos dispositivos baseados C_{70} .

Por fim, se destaca que o uso de C_{70} é uma escolha muito útil para construir dispositivos fotovoltaicos orgânicos de elevada eficiência, em especial quando combinada a copolímeros LBG, em especial aqueles a ter um perfil de absorção complementar com o C_{70} .

3. Referências

1. Graja, A. and J.-P. Farges, *Optical spectra of C60 and C70 complexes: their similarities and differences*. Advanced Materials for Optics and Electronics, 1998. **8**(5): p. 215-228.
2. Orlandi, G. and F. Negri, *Electronic states and transitions in C60 and C70 fullerenes*. Photochemical & Photobiological Sciences, 2002. **1**(5): p. 289-308.
3. Kazaoui, S. and N. Minami, *Intermolecular charge transfer excitons in C70 as compared with C60 films*. Synthetic Metals, 1997. **86**(1-3): p. 2345-2346.
4. Hunter, C.A. and J.K.M. Sanders, *The nature of .pi.-.pi. interactions*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(14): p. 5525-5534.
5. Pfuetzner, S., et al., *Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C70 fullerenes*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(22): p. 223307.
6. Sakai, J., et al., *Annealing effect in the sexithiophene:C70 small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009. **93**(6-7): p. 1149-1153.

7. Xi, X., et al., *A comparative study on the performances of small molecule organic solar cells based on CuPc/C60 and CuPc/C70*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010. **94**(12): p. 2435-2441.
8. VAUGHAN, G.B.M., et al., *Orientational Disorder in Solvent-Free Solid C70*. Science, 1991. **254**(5036): p. 1350-1353.
9. Firlej, L., et al., *Electric conductivity in C70 thin films*. Synthetic Metals, 1995. **70**(1-3): p. 1373-1374.

APÊNDICE B

Texto completo dos manuscritos cujos resultados foram
discutidos parcialmente na tese

Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches

Y. Garcia-Basabe, C. F. N. Marchiori, B. G. A. L. Borges, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, M. Koehler, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco

Citation: *Journal of Applied Physics* **115**, 134901 (2014); doi: 10.1063/1.4870470

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4870470>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/115/13?ver=pdfcov>

Published by the AIP Publishing

Abstract

By combining experimental and theoretical approaches the electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cell performance in donor/acceptor copolymer poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) films and blended with 6,6.-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PSiF-DBT:PCBM) were investigated. Good agreement between experimental and theoretical PSiF-DBT UV-Vis absorption spectrum is observed and the main molecular orbitals contributing to the spectrum were determined using DFT single point calculations. Non-coplanar configuration was determined by geometric optimization calculation in isolated PSiF-DBT pentamer and corroborated by angular variation of the sulphur 1s NEXAFS spectra. Edge-on and plane-on molecular orientations were obtained for thiophene and benzothiadiazole units, respectively. A power conversion efficiency up to 1.58%, open circuit voltage of 0.51V, short circuit current of 8.71 mA/cm² and a fill factor of 35% was obtained using blended PSiF-DBT:PCBM as active layer in a bulk heterojunction solar cell. Ultrafast electron dynamics in the low-femtosecond regime was evaluated by resonant Auger spectroscopy using the core-hole clock methodology around sulphur 1s absorption edge. Electron delocalization times for PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM polymeric films were derived for selected excitation energies corresponding to the main transitions in the sulphur 1s NEXAFS spectra. The mixture of PSiF-DBT with PCBM improves the charge transfer process involving the π^* molecular orbital of the thiophene units.

Keywords: Photovoltaic device; donor-acceptor copolymer; molecular orientation; DFT single point calculations; core-hole clock method; electron delocalization dynamics.

1. Introduction

In the last years conjugated polymers have been subject of intense research due to their promissory optoelectronic applications, such as organic solar cells, offering some advantages over inorganic counterparts as low cost, light weight and potential used in flexible devices¹⁻⁵

Currently, the main problem of organic photovoltaic devices is their relative low efficiency. Great efforts have been devoted to improve the power conversion efficiency by the design and synthesis of new low bandgap polymer materials. Recently, the design of low bandgap polymers by combining electron-rich unit (donor) and electron-deficient unit (acceptor) in their repeating units forming internal donor/acceptor structures has attracted increasingly attention due to the improve of solar radiation absorber capacity and charge mobility. Therefore, in the last decade developments have allowed organic solar cells with >7%⁶⁻⁸ of energy power conversion (PCE), reaching close to the PCE values required (14%) for industrial applications⁹.

A great number of donor and acceptor combinations has been used to synthesize donor-acceptor copolymers¹⁰⁻¹⁷, including in this vast group the poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT). Promising PCE of 5.4% using this polymer blended with [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) as active layer in solar cell devices was reported by Wang *et al.* recently¹³. Electronic structure information on this film was studied by optical absorption spectroscopy and electrochemical methods. The hole mobility of the field-effect transistors in PSiF-DBT films was also investigated¹³.

Knowledge of the electronic structure, morphological and charge transfer dynamics is the key to the understanding of how the microstructure parameters affect the device performance. However, for large-size and low-symmetry donor/acceptor systems as PSiF-DBT this can be a complicate task and the combination of the theoretical and experimental approaches is necessary. Following this idea, in the present work, we studied the electronic structure, morphological and charge transfer dynamics of PSiF-DBT and the PSiF-DBT polymer blended with PCBM (PSiF-DBT:PCBM) under an experimental and theoretical point of view. The performance in the solar cell device using a as-cast PSiF-DBT:PCBM bulk heterojunction as active layer was also checked. The charge transfer (electron delocalization) dynamics around sulphur *K*-edge was carried out employing the core-hole clock method^{18,19}. This methodology was successfully applied recently for thiophene-based polymers^{20,21}. Here we show that our combined approach using experimental and theoretical tools is able to give important insights about morphology related parameters that may influence the photovoltaic response of the solar cell.

2. Experimental

Bulk heterojunction (BHJ) solar cells were investigated using as active layer PSiF-DBT, purchased from Lumtec, number average molecular weight (M_n) >10,000 gmol^{-1} and [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM, purchased from Aldrich). The BHJ devices were fabricated by the deposition of PEDOT:PSS films at 3000 rpm and annealed at 100 °C for 15 minutes onto pre-cleaned patterned indium tin oxide (ITO) coated glass substrates. The blend in a 1:3 weight rate of PSiF-DBT:PCBM was spin coated under a nitrogen atmosphere from 18 mg/mL dichlorobenzene solution giving film thickness of 70

nm. Then, 1 nm of lithium fluoride (LiF) and 80 nm of aluminum were thermally evaporated under vacuum, at pressure of 5×10^{-6} mbar through a shadow mask. Thickness measurements were performed with a Dektak 150 profilometer (Veeco Instruments). Film topography was acquired by using an atomic force microscope (AFM, Shimadzu SPM 9500J3) operating in dynamic mode. Photovoltaic characterization was performed with a Keithley picoammeter with power supply, model 6487 and a monochromator/spectrometer (1/4 m Oriel). The solar simulation was made using air mass (AM1.5) filter with a power illumination of 100 mW/cm^2 from a 150 W Oriel Xenon lamp.

UV–Vis spectrum was collected directly from the film deposited on quartz substrate with a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer, using quartz/air as the reference, in the range of 190–800 nm.

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and Auger decay measurements on poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) films and blends with PCBM were performed at the soft X-ray spectroscopy (SXS) beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS). The beamline is equipped with a double-crystal type monochromator using the Si(111) plane with an energy resolution of 0.38 eV at the sulphur *K*-edge. The experimental set-up includes a sample manipulator and a concentric hemispherical electron energy analyzer housed in an UHV chamber with a base pressure of 10^{-8} mbar. Photoabsorption spectra were recorded in the total electron yield mode (electron current at the sample) simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final data was normalized by this flux spectrum to correct for fluctuations in beam intensity. The energy calibration was performed by taking the well-known value for the L_{III} transition ($2p_{3/2} \rightarrow 4d$) of metallic molybdenum. Polarization dependence was evaluated by measuring NEXAFS spectra at different incoming X-rays incident angles. Auger decay spectra were measured by the hemispherical electron energy analyzer employing a pass energy of 20 eV. Beam damage was checked by photoabsorption and photoemission spectra. For curve fitting analysis of the resonant Auger spectra a linear combination of Gaussian (G) and Lorentzian (L) peak shape functions was used. For background correction a Shirley function was selected in an electron kinetic energy range from 2107 to 2119 eV.

Finally it is important to mention that the films used in the NEXAFS and in the photoresponse measurements had approximately the same thicknesses of the solar cell's active layer.

3. Computational Methods

The chemical structure of the PSiF-DBT monomer is depicted in Figure 1 (a). A oligomer of PSiF-DBT containing five units was optimized using the semi-empirical PM3 method. This size of the oligomer has been chosen according to energy saturation of frontier orbitals as presented in previous works²². After geometry optimization, we performed single point DFT calculation in order to obtain the electronic structure characteristics. This single point calculation was done using B3LYP as exchange and correlation functional and a 3-21G(d,p) as basis set²³. We have also simulated the electronic transitions using the semi-empirical ZINDO/S method as implemented in the ORCA package²⁴. The geometry optimization and ZINDO simulations were done using the ORCA package and DFT single point calculations using Gaussian03 package²⁵.

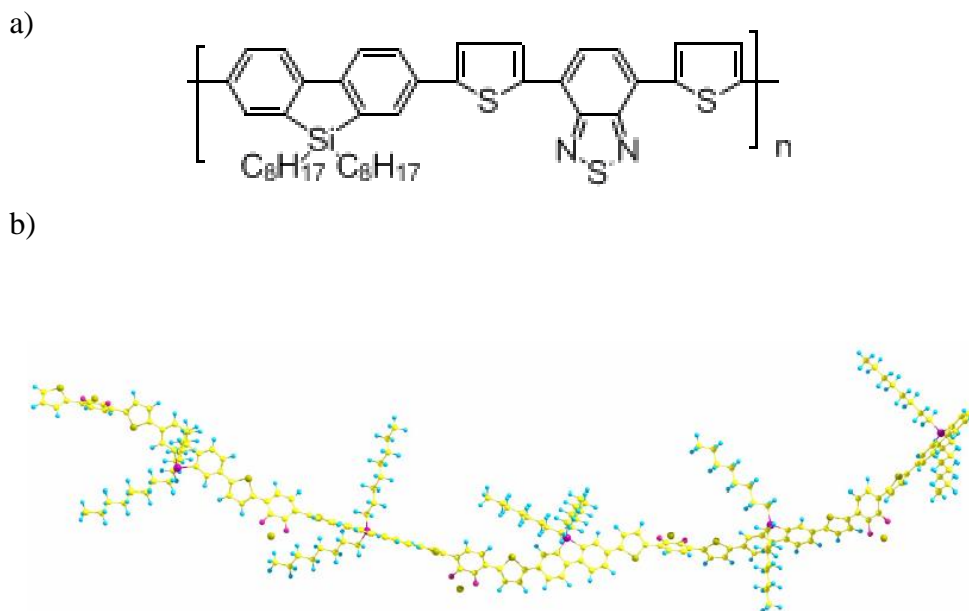


Figure 1. (a) Chemical structure of the poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole]. (b) Optimized structure of the isolated PSiF-DBT pentamer obtained using the PM3 method.

4. Results and discussion

Figure 1 (b) shows the optimized structure of the isolated PSiF-DBT pentamer found using the PM3 method. In this structure the thiophene and the benzothiadiazole groups are oriented in different planes along each repeated unit of the oligomer. The torsion angle between the thiophene and the benzothiadiazole groups is around 55.6° and the torsion angle between two thiophene groups is approximately 68.6° . The fluorene and the thiophene moieties are practically oriented along the same plane with a very small torsion angle between them. Below we will compare the structure in Figure 1(b) with the experimental structural measurements.

The optical absorption spectrum of the PSiF-DBT pentamer is shown in Figure 2. The 390 nm band in the absorption spectrum can be attributed to the π - π^* transition whereas the 560 nm band is due to intramolecular charge transfer (ICT)^{12,15} between thiophene donor and benzothiadiazole acceptor units. Simulated optical absorption spectrum obtained using the ZINDO/S method is also represented in this figure. One can see that there is a very good agreement between the experimental and simulated optical spectra. The main molecular orbitals contributing to the S1 and S2 electronic transitions are represented in Scheme 1 as calculated by the DFT/3-21G(d,p) single point approach. The HOMO (see Scheme 1) wave function of PSiF-DBT oligomer is delocalized over both donor and acceptor units. On the other hand, LUMO+x (x=1, 3 and 4) wave functions contributing to the S2 signal in the absorption spectrum are localized principally over the acceptor (benzothiadiazole) units. This result shows that indeed the S2 band has a strong ICT character since it involves an optically induced electron transfer from the HOMO to

unoccupied states localized in the acceptor regions of the chain. However, LUMO+x ($x=5$ and 6) wave functions contributing to the S1 transition are more delocalized with a higher concentration of lobes perpendicularly oriented relative to the plane of the fluorene units (π symmetry). This property gives a π - π character to the S1 transition.

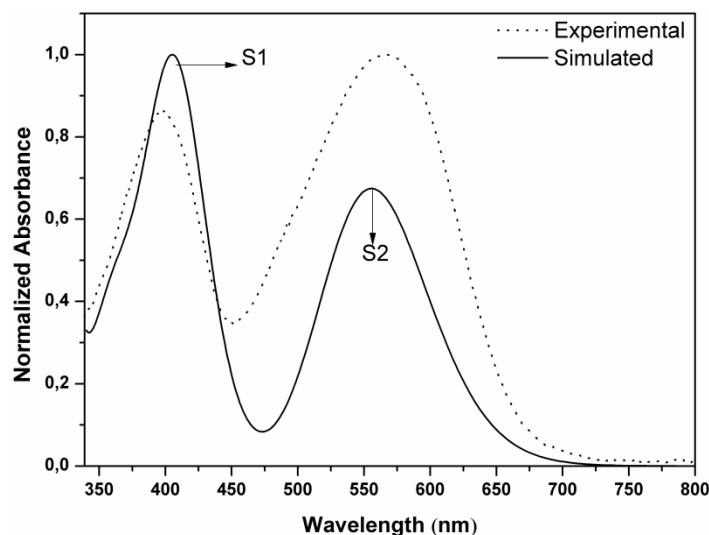
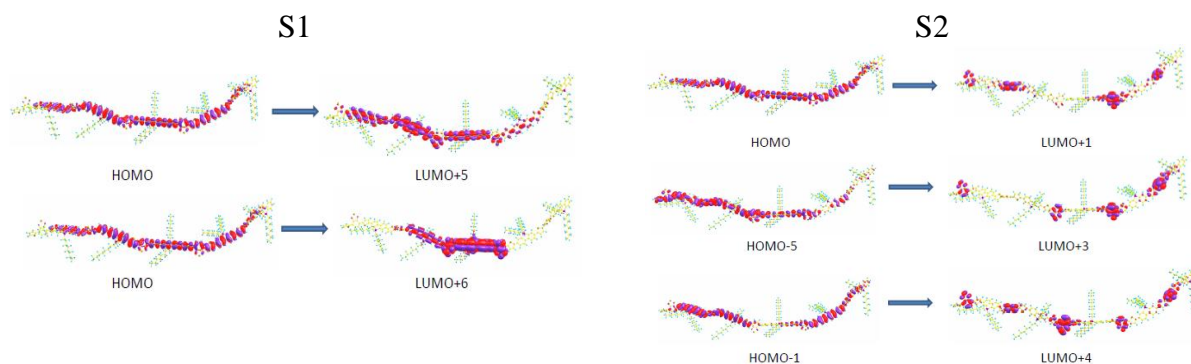


Figure 2. Measured and simulated optical absorption spectra of PSiF-DBT. The electronic transitions were obtained applying the ZINDO/S method to the structure in Figure XXX(b).



Scheme 1. Illustration of the main frontier molecular orbitals of the PSiF-DBT oligomer contributing to S1 and S2 transitions in the optical absorption spectrum. The transitions with a higher contribution to S1 and S2 are on the top of the figure.

The surface morphology of the PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM films coated onto ITO/PEDOT:PSS substrates was investigated by AFM and the height contrast is shown in Figure 3 (a) PSiF-DBT and (b) PSiF-DBT:PCBM (1:3). The root-mean-square (rms) roughness was found to be 2.1 nm and 1.5 nm for the PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM, respectively. Both images reveal smooth film surface even when the polymer is blended with the fullerene.

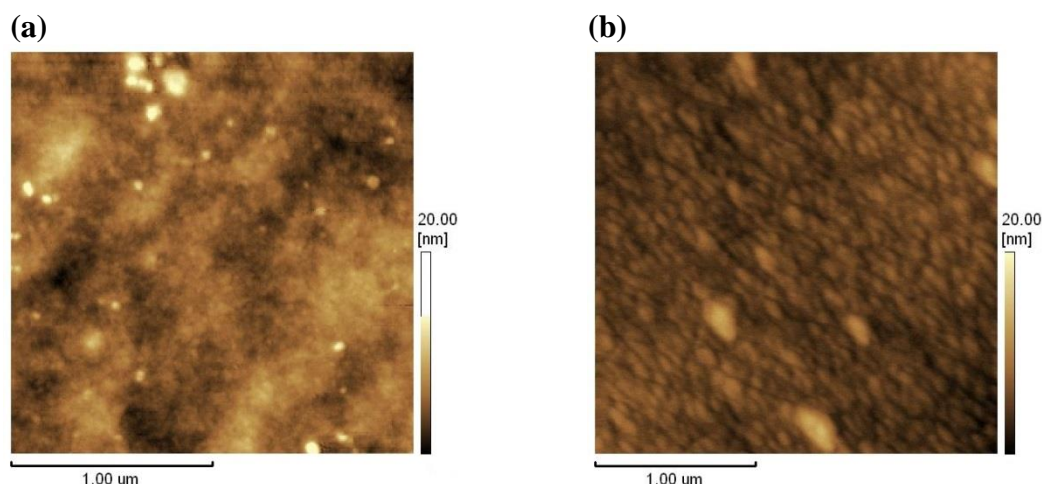


Figure 3. AFM height contrast of PSiF (a) and 1:3 blend of PSiF-DBT:PCBM (b) films coated on glass/ITO/PEDOT:PSS substrate.

Figure 4 (a) displays the current density – voltage ($J - V$) curve for the as cast BHJ device in dark and under AM 1.5 illumination of 100 mW/cm^2 . The dark $J - V$ curve shows a typical diode characteristic. The photovoltaic performance of PSiF-DBT:PCBM exhibited a V_{oc} of 0.51V, J_{sc} of 8.71 mA/cm^2 and FF of 35%, giving rise to a power conversion efficiency (PCE) of 1.58%. The spectral response of the device is presented in Figure 4 (b); this curve matches with the absorption spectrum of PSiF-DBT:PCBM films (dotted line). The external quantum efficiency spectra follow close the PSiF-DBT S2 absorption band showing conversion efficiency of 50% over a broad region of the visible spectrum. However, the transition between the S2 and S1 bands of the polymer's absorption spectra is not clear in the photovoltaic spectral response which might suggest that the S1 band has an antibatic behavior relative to the external quantum efficiency spectra. This phenomena was also observed in bilayer devices using another donor-acceptor copolymer that has the characteristic doubled peaked absorption spectra²⁶. The antibatic behavior was attributed to the lower penetration depth of incident photons with higher energies. The absorption of these photons produces a higher density of excitons very near the transparent electrode that can easily recombine before reaching any dissociation center. In the event that those excitons find a dissociation center and produce charge carriers, the negative carrier will have to cross the whole active layer before reaching the opposite electrode. This might contribute to the built up of a space charge region that limits the charge transport. Yet photons within the lower energy tail of the S1 band will penetrate depth enough in the active layer to produce excitons whose dissociation will end up in a relatively balanced transport. Those photons will then contribute to the photocurrent yield but at a longer wavelength compared to the peak of the S1 band²⁶.

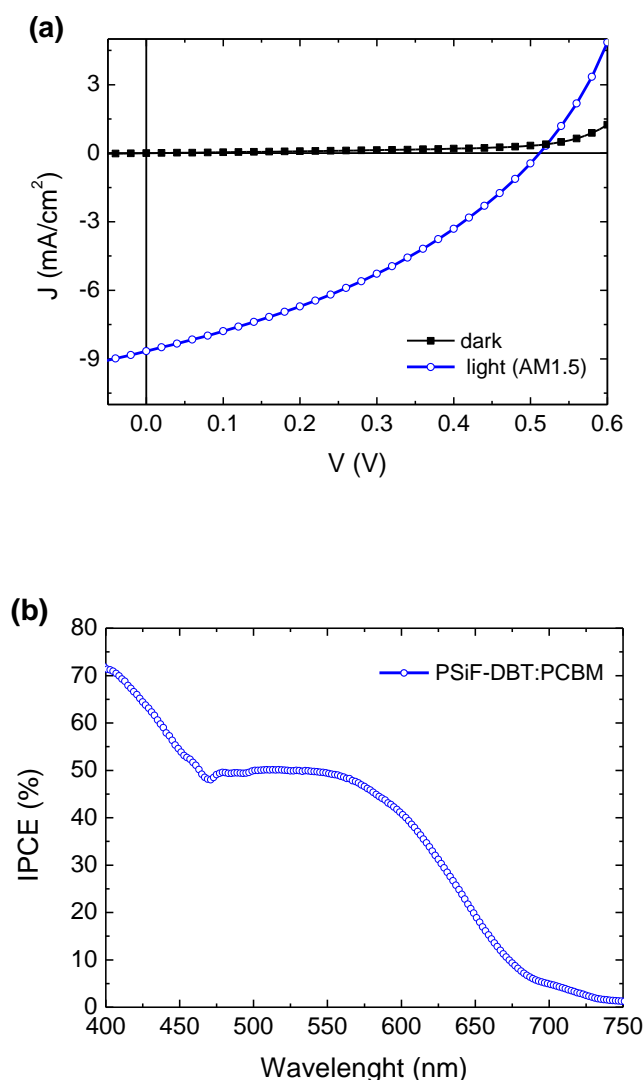


Figure 4. (a) $J - V$ curve in dark and under AM 1.5 illumination of 100 mW/cm² and (b) external quantum efficiency for the ITO/PEDOT:PSS/PSiF-DBT:PCBM/LiF/Al device.

The photovoltaic performance parameters (V_{oc} , J_{sc} , FF and PCE) found in this work are comparable to those report by Wang *et al.*¹³ in a similar system (PSiF-DBT:PC(60)BM 1:2). The devices presented in this contribution were not submitted to thermal annealing procedure as it is usually made when the active layer is based on polymer-fullerene blends. Nevertheless, our as cast devices present reasonable value for J_{sc} of 8.71 mA/cm² showing that this polymer is a promising material for photovoltaic applications. This motivated the further investigation of the polymer intrinsic properties by NEXAFS and resonant Auger spectroscopy.

Figure 5 shows NEXAFS spectra following sulphur K -edge photoexcitation for PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM polymers. These spectra were obtained in order to gain insight into molecular orientation of these films. They are characterized by four features

labeled here as B1, T1, B2 and T2, respectively, followed by weak structures above the ionization potential. Similar features were assigned by Ayg  l *et al.*²⁷ at the sulphur *K*-edge NEXAFS spectrum of poly[2,6-(4,4-*bis*-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]-dithiophene)-*alt*-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)] (PCPDTBT) polymer, which is a low bandgap (LBG) material used in solar cells and which presents similar units as the PSiF-DBT polymer, namely the electron-rich thiophene and the electron-deficient benzothiadiazole units. According to Ayg  l *et al.*²⁷, transitions labeled as B1 and B2 are attributed to the sulphur atom in the benzothiadiazole-unit, while T1 and T2 transitions correspond to sulphur in thiophene-units. Feature B1 is associated to S 1s- π^* (S-N) transition and B2 is attributed to σ^* (S-N) transition^{28,29}. On the other hand, T1 and T2 signals correspond to the S1s- π^* and σ^* transitions at the thiophene-unit, respectively²⁷.

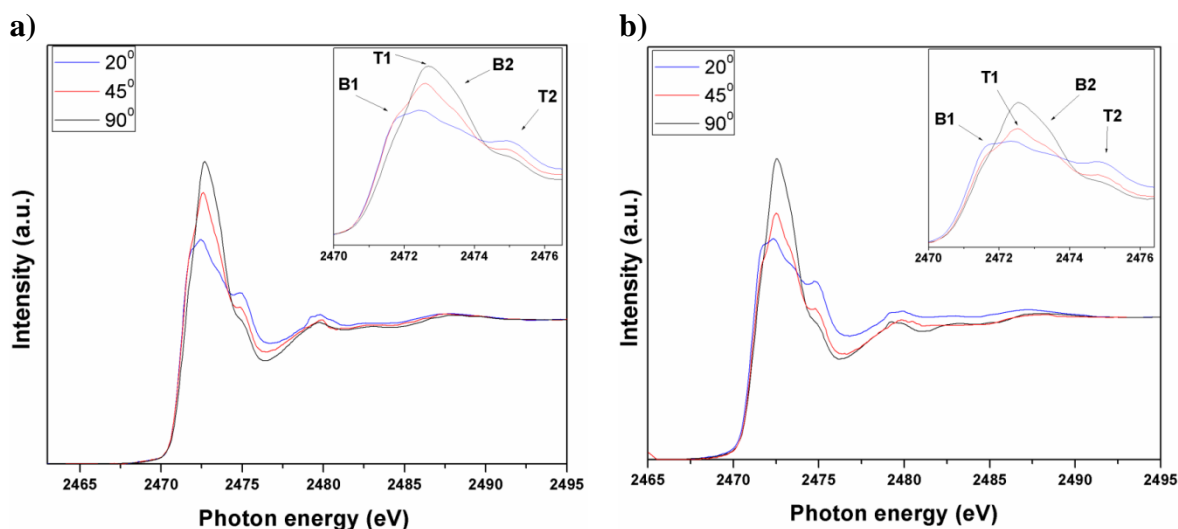


Figure 5. Angular dependence of sulphur *K*-edge XAS spectra of PSiF-DBT (a) and PSiF-DBT:PCBM (b) polymers. The insets show the region near the absorption edge presenting the principal features corresponding to the benzothiadiazole and thiophene-units. The incident angle is defined as the angle between the incoming photon and the sample surface.

Variation of the signal intensities as a function of X-ray incident angles is also shown in Figure 5. The angular dependence found here is very similar to that reported by Ayg  l *et al.*²⁷ for the PCPDTBT polymer. The T1 transition associated with π^* symmetry orbitals has highest intensity at normal incidence while the T2 (σ^* orbital) intensity is greater near grazing incidence. The opposite trend is observed for B1 and B2 transitions, suggesting different molecular orientation for the distinct subunits. Thereby, we conclude that the PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM polymers present a more perpendicular (tilt) molecular orientation for the thiophene-units and opposite orientation for the benzothiadiazole-units. These results reinforce the importance of NEXAFS for determining molecular orientation of subunits with atomic species in different environments.

The determination of the tilt angle for the thiophene- and benzothiadiazole-units with respect to the substrate surface was performed using the relative peak area of the T1 (π^*) and B1 (π^*) transitions in the NEXAFS spectra obtained at different incidence angles. The methodology employed for this analysis was that developed by St  hr³⁰. It was also

used in determining molecular orientation in PT and PBT thin polymer films²¹. The calculated tilt angles relative to the substrate surface in PSiF-DBT film are $58.5^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ and $47.4^{\circ} \pm 0.7^{\circ}$, for thiophene and benzothiodiazole units, respectively. Higher non-coplanarity were observed for the PSiF-DBT:PCBM film ($63.1^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$ and $44.7^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ for thiophene and benzothiodiazole units, respectively). The tilt angle calculation procedure for thiophene and benzothiodiazole-units in both polymers is presented in detail in the Supporting Information file. The linear fitting of the T1 and B1 transitions intensities as a function of the incident angle of the incoming light is shown in Figure SI 1.

Such high non co-planarity of the polymer reduces the charge carrier mobility (μ) which decreases the device's power conversion efficiency by enhancing the carrier recombination. This effect explains the lower values of PCE in our non-optimized PSiF devices compared to other values found in the literature¹³. It also may produce relevant morphology-driven differences in the values of μ in pure PSiF films compared the mobility measured in films where the polymer is blended with PCBM. We investigated those changes by measuring the $J \times V$ characteristics in single layer PSiF devices. The hole mobility obtained after applying the Gurney Law^{4,5} to those curves is $5.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. On the other hand, the effective charge carrier mobility (μ_{eff}) obtained using the same procedure in PSiF:PCBM devices is around $2.15 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Neglecting recombination effects, the decrease of the charge mobility in the blend agrees with the NEXAFS experiments. Those measurements indicated that the PSiF chain has a higher non-coplanarity when mixed with PCBM compared with the film prepared only with the polymer. The localization of the electronic states and the lower interchain packing produced by higher torsion angles along the backbone leads to lower charge carrier mobilities.

The ground state optimized geometric structure of the PSiF-DBT oligomer (Figure1(a)) allows us to determine deviations from coplanarity using torsion angles values. As mentioned above, the calculated torsion angles between thiophene and benzothiodiazole-units ($\theta_{\text{T-B}}$) was $\sim 55.6^{\circ}$. From a quantitative point of view the last result are too different from $\theta_{\text{T-B}}$ determined previously by the NEXAFS analysis ($58.5-47.4=11.1^{\circ}$), however we have to take in consideration that NEXAFS gives the substrate films orientation, which depends on synthesis conditions, among other factors^{27,31,32}. The molecular packing in solid state can also substantially decrease the torsion angles relative to the geometry calculated for the isolated chain. However, the major gain here is to show that both approaches lead to different orientations (non-coplanar configuration) of the thiophene and benzothiodiazole-units. Additionally, the torsion angle between thiophene and silafluorene units is too small, almost zero.

Sulphur $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger decay spectra for PSiF-DBT and PSiF-DBT :PCBM polymers, measured at the photon energies corresponding to the B1 (2471.8 eV), T1 (2472.6 eV), B2 (2473.3 eV), and T2 (2474.4 eV) electronic transitions in NEXAFS spectra, are shown in Figure 6. The resonant Auger spectra (RAS) at B1, T1 and B2 photon energies for both polymers are mainly characterized by three features with different kinetic energies. The signals with kinetic energies at 2113.5 and 2115.1 eV are associated to S 1s $\rightarrow \pi^*$ and S 1s $\rightarrow \sigma^*$ (S-C) spectator Auger electrons, while at 2112.0 eV is attributed to normal Auger decay. RAS spectra measured at the photon energy of the T2 (2474.4eV) transition present another spectator decay at 2116 eV associate with Rydberg states. These assignments were performed following the same procedure reported by Garcia-Basabe *et al.*²¹ and taking into account the energy dispersion of the spectator signals with photon

energy (see Figure SI 2) and by comparison with the normal Auger spectra obtained for photon energies above S 1s ionization potential.

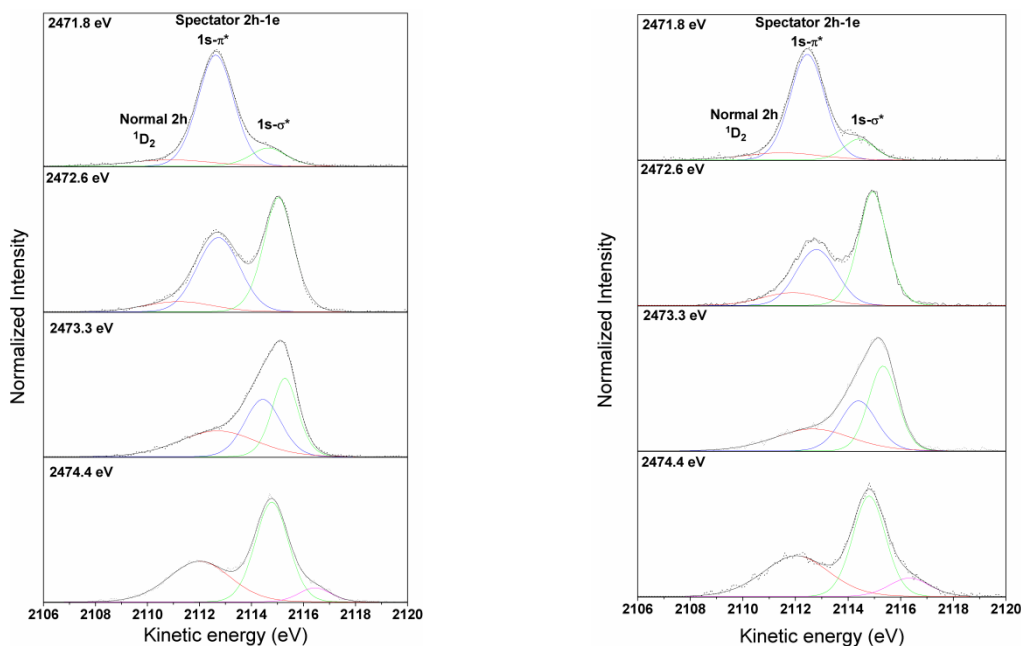


Figure 6. Sulfur $KL_{2,3} L_{2,3}$ Auger decay spectra obtained for photon energies labeled as B1,T1, B2 and T2 in the XAS spectrum for PSiF-DBT(Left) and PSiF-DBT:PCBM (Right) polymers.

Charge transfer times (τ_{CT}) for the PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM polymers calculated from the signal areas obtained by deconvolution procedure of the RAS spectra and using sulphur core hole lifetime of 1.27 fs³³ are reported in Table I. The main difference of τ_{CT} between both polymers is at T1 photon energy corresponding to S 1s- π^* transition of the thiophene-units. At this photon energy the τ_{CT} decreases 27% for PSiF-DBT:PCBM film, which can be interpreted as a high contribution of the T1 transition in the charge transfer process for the blended polymer. This result can be associated with the polymer orientation, where the tilt angle (63.1° with respect to the substrate) of T1orbital may favor the interchain overlapping.

Table 1. Charge transfer times τ_{CT} values for B1, T1, B2 and T2 photon energies for PSiF-DBT and PSiF-DBT:PCBM polymers.

S 1s transition	Photon energy (eV)	τ_{CT} (fs)	
		PSiF-DBT	PSiF-DBT:PCBM
B1	2471.8	11.6	10.5
T1	2472.6	12.6	9.2
B2	2473.3	2.6	3.2
T2	2474.4	1.9	1.9

5. Conclusions

We have performed a study on the electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cell performance in PSiF-DBT and blended PSiF-DBT:PCBM. Theoretical ground state geometric optimization in isolated PSiF-DBT pentamer shows a non coplanarity configuration between thiophene and benzothiadiazole-units. This result is corroborated by the angular dependence of the sulphur 1s NEXAFS spectra, where a more edge-on orientation for the thiophene units is observed. Good agreement between experimental and simulated UV-Vis absorption spectrum is reported, composed of two absorption signals (S1 and S2). The molecular orbitals involved in these signals were determined by DFT calculations displaying more delocalized character for wave functions contributing to the S1 transition. The BHJ solar cell performance using PSiF-DBT:PCBM as active layer resulted in a V_{oc} of 0.51V, J_{sc} of 8.71 mA/cm² and FF of 35%, giving rise to a PCE of 1.58%. Charge transfer dynamics around sulphur *K*-shell show that blended PSiF-DBT:PCBM improves in 27% the τ_{CT} value at the T1 photon energy corresponding to S 1s- π^* transition of the thiophene-unit.

Acknowledgments

Research partially supported by LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, Brazil. M.L.M.R., A.G.M and L.S.R. would like to thank CNPq for financial support. The authors would also like to acknowledge CAPES, CNPq, and the technical assistance of the soft X-ray group from LNLS.

References

- ¹ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11**, 15-26 (2001).
- ² K. M. Coakley and M. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533-4542 (2004).
- ³ J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, and H. A. J., *Science* **317**, 222-225 (2007).
- ⁴ N. A. D. Yamamoto, L. L. Lavery, B. F. Nowacki, I. R. Grova, G. Whiting, B. Krusor, E. R. De Azevedo, L. Akcelrud, A. C. Arias, and L. S. Roman, *J. Phys. Chem. C* **116**, 18641–18648 (2012).
- ⁵ A. G. Macedo, C. F. N. Marchiori, I. R. Grova, L. Akcelrud, M. Koehler, and L. S. Roman, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 253501-1 (2011).
- ⁶ Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.* **22**, E135–E138 (2010).
- ⁷ S. C. Price, C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, and Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4625–4631 (2011).
- ⁸ M. A. Green, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **20**, 472–476 (2012).
- ⁹ <http://www.solarmer.com/>.
- ¹⁰ Y. Zhu, R. D. Champion, and S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **39**, 8712-8719 (2006).
- ¹¹ D. Veldman, S. C. J. Meskers, and R. A. Janssen, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 939–1948 (2009).
- ¹² Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, *Chem. Rev.* **109**, 5868-5923 (2009).


- 13 E. Wang, L. Wang, L. Lan, C. Luo, W. Zhuang, J. Peng, and Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 033307-1 (2008).
- 14 E. Wang, M. Wang, L. Wang, C. Duan, J. Zhang, W. Cai, C. He, H. Wu, and Y. Cao, *Macromolecules* **42**, 4410–4415 (2009).
- 15 F. Huang, K.-S. Chen, H.-L. Yip, S. K. Hau, O. Acton, Y. Zhang, J. Luo, and A. K.-Y. Jen, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 13886–13887 (2009).
- 16 L. E. Polander, L. Pandey, S. Barlow, S. P. Tiwari, C. Risko, B. Kippelen, J. L. Brédas, and S. R. Marder, *J. Phys. chem. C* **115**, 23149–23163 (2011).
- 17 L. Pandey, C. Risko, J. E. Norton, and J.-L. Brédas, *Macromolecules* **45**, 6405–6414 (2012).
- 18 P. A. Bruhwiler, O. Karis, and Martensson, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 703-740 (2002).
- 19 D. Menzel, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2212–2223 (2008).
- 20 C. Arantes, B. Beck, B. G. A. L. Borges, G. Araújo, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8208–8213 (2013).
- 21 Y. Garcia-Basabe, B. G. A. L. Borges, D. C. Silva, L. Micaroni, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *Org. Electron.* **14**, 2980–2986 (2013).
- 22 C. F. N. Marchiori and M. Koehler, *Synth. Met.* **160**, 643–650 (2010).
- 23 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648-5652 (1993).
- 24 www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/.
- 25 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, and J. C. Burant, Wallingford, CT **26** (2004).
- 26 C. D. Canestraro, P. C. Rodrigues, C. F. N. Marchiori, C. B. Schneider, L. Akcelrud, M. Koehler, and L. S. Roman, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2287–2294 (2011).
- 27 U. Aygöl, D. Batchelor, U. Dettinger, S. Yilmaz, S. Allard, U. Scherf, H. Peisert, and T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **116**, 4870–4874 (2012).
- 28 A. P. Hitchcock, R. S. DeWitte, J. M. Van Esbroeck, P. Aebi, C. L. French, R. t. Oakley, and N. C. P. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **57**, 165-187 (1991).
- 29 Y. Takahata and D. P. Chong, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 475– 485 (2012).
- 30 J. Stöhr, edited by Springer-Verlag (Berlin Heidelberg New York London Paris Tokio Honh Kong Barcelona Budapest, 1992).
- 31 J. F. Chang, B. Q. Sun, D. W. Breiby, M. M. Nielsen, T. I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, and H. Sirringhaus, *Chem. Mater.* **16**, 4772–4776. (2004).
- 32 M. C. Gurau, D. M. deLongchamp, B. M. Vogel, E. K. Lin, D. A. Fischer, and L. J. Richter, *Langmuir* **23**, 834-842 (2007).
- 33 J. L. Campbell and T. Papp, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **77**, 1-56 (2001).

Charge Transfer Dynamics and Molecular Orientation Probed by Core Electron Spectroscopies on thermal-annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches

Yunier Garcia-Basabe,^{*,†} Cleber F. N. Marchiori,[‡] Carlos E. V. de Moura,[†] Alexandre B. Rocha,[†] Lucimara S. Roman,[‡] and Maria Luiza M. Rocco^{*,†}

[†]Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 21941-909, Brazil

[‡]Departament of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-990, Brazil

 Supporting Information

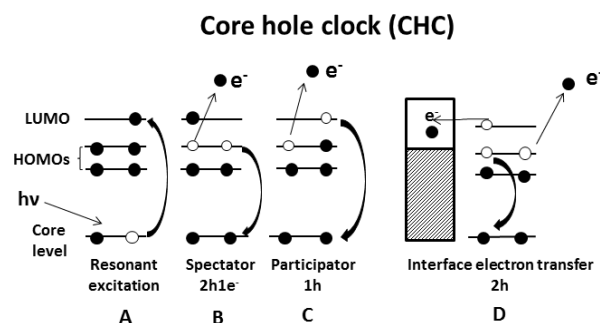
Abstract

Ultrafast charge delocalization dynamics in excited states of internal donor-acceptor copolymer poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) was studied by resonant Auger spectroscopy (RAS) measured around silicon and sulfur *K*-edges using the core-hole clock approach. The effect of the thermal annealing treatment at 100 and 200°C on the charge transfer delocalization times and molecular orientation were probed. Exponential dependence of charge transfer times (τ_{CT}) with photon energy was found at both absorption edges with a decreasing curve slope with the thermal treatment. Features characteristics of the Auger Resonant Raman effect were observed at sulfur $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger decay spectra. Edge-on and plane-on molecular orientations with respect to the substrate surface were measured for the thiophene and benzothiadiazole units, respectively, using angular dependent NEXAFS spectra at the S *K*-edge. Molecular orientation of silafluorene was also probed by NEXAFS at the Si *K*-edge. The improvement of the polymer ordering with annealing was evaluated by NEXAFS. Differences in charge transfer times at Si and S *K*-edges may be related to the localized-delocalized character of the molecular orbitals (MOs) involved in those excitation processes, which was corroborated by theoretical calculations at Hartree-Fock (HF) level, with explicit relaxation of molecular orbitals due to the core-hole. The molecular orientation effect in the charge transfer process was also investigated through the non-adiabatic coupling matrix elements involving the first low-lying excited states in both *K*-edge excitations.

Keywords: *Semiconducting polymers; X-ray absorption spectroscopy; resonant Auger spectroscopy; core-hole clock method; electron delocalization dynamics; thermal annealing.*

1. Introduction

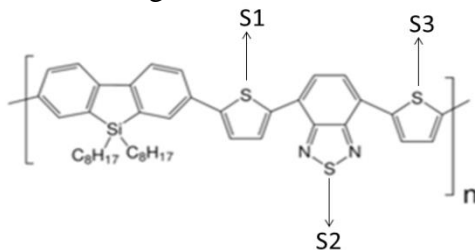
Charge transport processes in conjugated polymers is an important key for the production of more efficient organic optoelectronic devices, such as organic field effect transistors, organic light-emitting diodes and organic solar cells.¹⁻⁵ Particularly, the study of electron charge transfer (CT) dynamics in excited states may help us to understand charge transport properties in these solids. In this sense, the pulse laser pump-probe technique has been extensively applied to conjugated polymers.⁶⁻¹⁴ This spectroscopic approach studies the optical excited electron as a function of the delay time between pump and probe pulsed laser excitations.¹⁵ However, it becomes experimentally complex and is limited by the extension of the pump and probe laser pulses.^{16, 17} On the other hand, the so-called core-hole clock (CHC) method within the framework of synchrotron Resonant Auger Spectroscopy (RAS) provides an alternative for the study of excited state dynamics.¹⁸⁻²⁰ This is an element-sensitive spectroscopy successfully applied for low-Z elements based on the study of core-hole decay spectra measured while tuning the incoming photon energy across an atomic absorption edge. The decay spectra probed by RAS differ between those in which the excited electron is still atomically localized from that when it is transferred out of the atom before core-hole refilling. In the first case, two different final states can be reached: the spectator (2h1e) state, where the excited electron does not participate in the core-hole filling, and the participator (1h) state, where the excited electron is involved in the core-hole decay, both processes known as resonant contributions. The second case corresponds to a two holes (2h) final state, called normal Auger or non-resonant Auger contribution, similar to the decay following ionization. The charge transfer time (τ_{CT}) is calculated from the branching ratio of the resonant and non-resonant Auger decay channels and using the natural lifetime (τ_{CH}) of the core-excited state as an internal reference clock: $\tau_{CT} = (I_{\text{resonant}}/I_{\text{non-resonant}}) * \tau_{CH}$.¹⁹ A schematic representation of the core-hole clock method is shown in Scheme 1.



Scheme 1. Schematic representation of the core-hole clock method. (A) Core level resonant excitation into an unoccupied molecular orbital, LUMO. (B) Spectator decay process with a 2h1e final state. (C) Participator decay process, 1h final state. (D) The electron is transferred to the substrate (or molecular environment) and core-hole decay processes via a normal Auger decay with a 2h final state.

A fundamental aspect regarding charge transfer dynamics is related to the organizational level of the polymeric films and its morphology. In this regard, X-ray absorption spectroscopy is a powerful technique which gives information about the orientation of molecular films with respect to the surface while probing unoccupied density of states. One

way in pursuing this organization is by means of thermal annealing treatments, which changes the polymer morphology and possibly enhances its charge transport properties.²¹⁻²³ In the present work, we have selected the internal donor/acceptor copolymer poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) to investigate how the thermal annealing treatment affects molecular orientation and consequently the charge delocalization time. The choice of this polymer is based on the fact that relatively high efficient (5.4 %) organic solar cells devices have been recently reported using it as active layer.²⁴ Recently, an efficiency of 5.75 % was found for a bilayer device using C70 as acceptor. In this context, this copolymer appears as a promising material for the development of more efficient devices. PSiF-DBT polymer is composed by the electron-rich thiophene and the electron-deficient benzothiadiazole units, together to the silafluorene-unit (see Scheme 2). Charge transfer (electron delocalization) dynamics in as-cast PSiF-DBT and thermal annealed forms at two different temperatures (100 and 200 °C) were investigated using the CHC approach and derived from RAS spectra measured around sulfur and silicon *K*-edges. Molecular orientation was also investigated by the angular dependence of the Si- and S-1s NEXAFS spectra. Differences in charge transfer times at Si and S *K*-edges were rationalized by theoretical calculations at multireference CI level. The effect of molecular orientation in the charge transfer process was also investigated by calculations of the non-adiabatic coupling matrix elements (NACME) involving the first low-lying excited states in both *K*-edge excitations.



Scheme 2. Chemical structure representation of the poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] monomer.

2. Experimental Section

2.1. Preparation and Characterization of the Samples

As-cast poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT) was deposited by spin coating onto pre-cleaned patterned indium tin oxide (ITO) coated glass substrates in nitrogen atmosphere. Other two polymeric films were obtained by 20 minutes of thermal annealing treatments at 100 and 200 °C in vacuum, after the same deposition process described above, labeled here as PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200, respectively. Film thickness of 70 nm was measured using Dektak 150 profilometer (Veeco Instruments).

Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were measured at the soft X-ray spectroscopy (SXS) beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS). The beamline details have been reported elsewhere.^{25,26} Si(111) and InSb(111) double-crystal monochromators were used to cover sulfur and silicon *K*-edges, providing a photon bandwidth of 0.38 eV and 1.49 eV, respectively. NEXAFS spectra were collected in the total electron yield mode (electron current at the sample) simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final data was normalized by this flux spectrum to correct for fluctuations in beam intensity. The energy calibration at the double crystal Si(111)

monochromator was performed by taking the well-known value for the L_{III} transition ($2p_{3/2} \rightarrow 4d$) of metallic molybdenum. For the InSb(111) monochromator, the energy calibration was performed using the $1s \rightarrow 3p$ transition of a silicon wafer. Polarization dependence was evaluated by measuring NEXAFS spectra at different incoming X-rays incident angles.

Resonant Auger spectra (RAS) were also measured at the SXS beamline in the same ultrahigh vacuum chamber (UHV) with a base pressure of 10^{-8} mbar using a hemispherical electron energy analyzer. The take-off direction of Auger electrons was 45° and a pass energy of 20 eV was used during the experiment. The binding energy scale was calibrated using Au ($4f_{7/2}$) signal. No beam damage effects were observed throughout the measurements as monitored by the photoabsorption and photoemission spectra. A linear combination of Gaussian (G) and Lorentzian (L) profile shape functions was used in the fitting of the spectra, following the same procedure reported before.²⁶ The background correction was performed using a Shirley function.

2.2. Theoretical Calculations

Inner-shell states are particularly challenging for theoretical treatment at *ab initio* level. When an electron is excited from a core level all orbitals in the molecule experience strong relaxation. This means that the orbitals should be re-optimized for this new configuration with a core-hole. Here is where difficulty emerges. Given that the core-hole corresponds to a state lying high above the ground state there is a tendency to variational collapse of the core-shell wave function into the ground state. The collapse for a low-lying excited, instead of the ground, state can also be achieved if some symmetry restrictions are imposed. In fact, general strategies to obtain reliable descriptions of core-hole states involve certain types of restriction during the optimization of the orbitals. The problem of variational collapse has been discussed in detail for Hartree-Fock²⁷ and multiconfigurational functions.^{28,29} The use of the monomer to rationalize the polymer spectra is justified by the localized nature of the core-hole states. The effect of intermolecular interactions, which is not considered here, is to introduce small perturbations in the monomer levels leading to a small energy shift. This shift is much less important than relaxation and relativistic effects which do are considered here. Relativistic effects are important to K-shell states of second row elements. Here, they are treated by DKH method, which can recover part (but by no means all) of the relativistic effects at a low computational cost.

In the present work, we have adopted the following strategy. The orbitals are optimized at Hartree-Fock level for the first triplet state at each K -edge of interest, i.e., silicon and three non-equivalents sulfur atoms. This procedure takes into account the most important effect, i.e., the relaxation of the orbitals due to the formation of the core hole. The variational collapse is avoided by using the maximum overlap approach.²⁷ Then, the first five singlet states at each excitation edge were calculated at configuration interaction (CI) level based on the above-described HF orbitals. The active space was composed by the inner-shell plus the eleven upmost occupied orbitals and first twelve virtual orbitals. Singles and doubles excitations have been included. Finally, oscillator strengths have been obtained. The basis set was composed by cc-pCVTZ for silicon or sulfur, which are suitable for the description of inner-shell states as discussed previously^{28,29}, while cc-pVDZ was used for the other atoms. All calculations were performed with Molpro package.^{30,31} The

non-adiabatic coupling matrix elements (NACME) involving the first five low-lying states in each *K*-edge excitation were calculated by the first-order numerical differentiation procedure implemented in Molpro.

The calculation was performed for equilibrium monomer geometry obtained by DFT³² and for other two geometric configurations (coplanar and out-planar), varying the torsion angle between benzothiadiazole and thiophene units in the monomer. The larger the NACME value the more probable is the non-radiative transition among the states considered, which can have electron densities localized in different parts of the molecule or can be delocalized. This calculation allows us to investigate the effect of molecular orientation in the charge transfer process through silicon and sulfur *K*-absorption edges.

3. Results and discussion

3.1 Sulfur *K*-edge

3.1.1. NEXAFS spectra analysis

Figure 1 shows NEXAFS spectra following sulfur *K*-edge photoexcitation for as-cast PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films. Feature assignments in the NEXAFS spectra were reported before by Garcia-Basabe *et al.*³². These spectra are characterized by four features (see inset of Figure 1): B1 and B2 signals are attributed to S 1s- π^* (S-N) and σ^* (S-N) transitions in the benzothiadiazole-unit^{33,34}, while T1 and T2 signals correspond to the S-1s- π^* and σ^* transitions at the thiophene-unit.³⁵ This result was corroborated by sulfur inner-shell HF/CI calculations performed for geometry optimized PSiF-DBT monomer³², as will be discussed below. The comparison between measured and calculated NEXAFS spectra is presented in Figure SI1 in the Supporting Information File (SIF), which shows very good agreement. The calculated NEXAFS spectra in Figure SI1 were represented using the same procedure reported previously by Gliboff *et al.*³⁶ for another donor-acceptor copolymer probed at the N *K*-edge. The calculated transitions energies were shifted to agree with the experimental values and the relative intensities were obtained from the oscillator strengths. Following the same arguments stated by Gliboff *et al.*³⁶, the good agreement between experimental and theoretical *K*-shell absorption spectra indicates that this result is independent of conjugation length. Therefore, the excited states obtained from PSiF-DBT monomer inner-shell HF/CI calculations represent a realistic picture of the S1s absorption process.

The molecular orientation of these films was determined by the angular dependence of the NEXAFS spectra. Edge-on for thiophene and plane-on for benzothiadiazole molecular orientations were reported by Garcia-Basabe *et al.*³² for the as-cast PSiF-DBT film. NEXAFS spectra fittings procedure is shown in Figure SI2. The three polymeric films present similar NEXAFS angular dependence, suggesting qualitatively similar molecular orientation of their sub-units. Firstly, the polymeric film ordering was analyzed using the dichroic ratio *R* parameter defined as:^{37,38}

$$R = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)} \quad (1)$$

where *I* represents the relative peak area of the T1(π^*) transition. *I*(0°) is determined by extrapolation of *I* vs $\sin^2\theta$ plot (see Figure SI3).^{37,38}

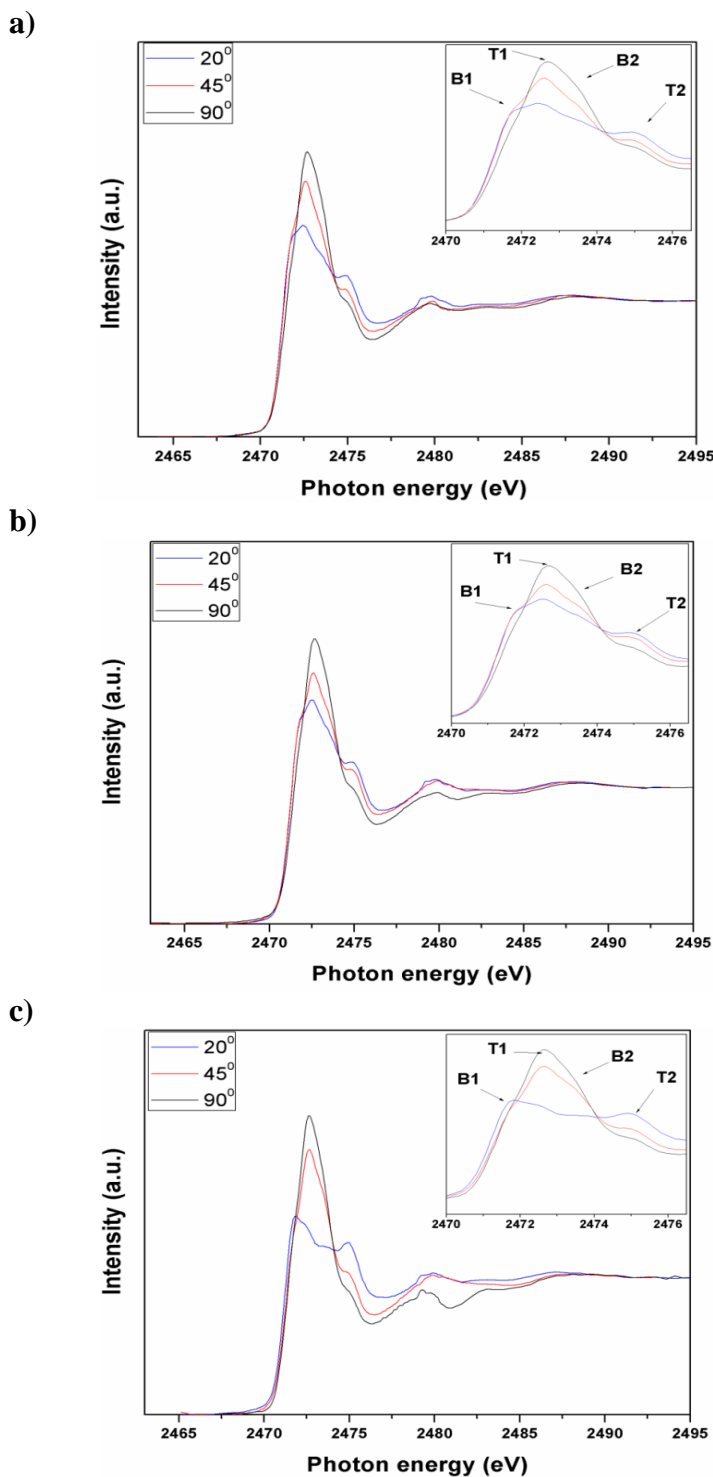


Figure 1. S 1s NEXAFS spectra of a) as-cat PSiF-DBT, b) PSiF-DBT-100 and c) PSiF-DBT-200 films. The angular dependence of the NEXAFS spectra is also shown. The insets show the region near the absorption edge, presenting the principal features corresponding to the benzothiadiazole and thiophene-units. The spectra range from normal incidence (90°) to grazing incidence (20°) of the incoming light.

The calculated R parameter values, considering 100% linearly polarized light, were 0.57, 0.73 and 0.78 for PSiF-DBT, PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films, respectively. Higher values for the dichroic ratio parameter mean well-ordered films. Hence, these results show that the thermal annealing treatment of the PSiF-DBT polymer enhance the film ordering. The average tilt angles for the thiophene-unit with respect to the substrate surface were 58°, 67° and 69° for PSiF-DBT, PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films, respectively. The relation between dichroic ratio R and the average tilt angles are interpreted as following: thermal annealed samples have more than 70 % domains in the film in a preferred edge-on orientation ($\langle\delta\rangle$ above 65°). The maximum dichroic ratio (module) obtained from the intensity of the B1(π^*) transition was 0.3. The relative small value of this parameter results in higher uncertainty for the average tilt angle of the benzothiadiazole-unit. Therefore, an average tilt angle with respect to the substrate around 42° is suggested for the benzothiadiazole-unit for the three polymeric films.

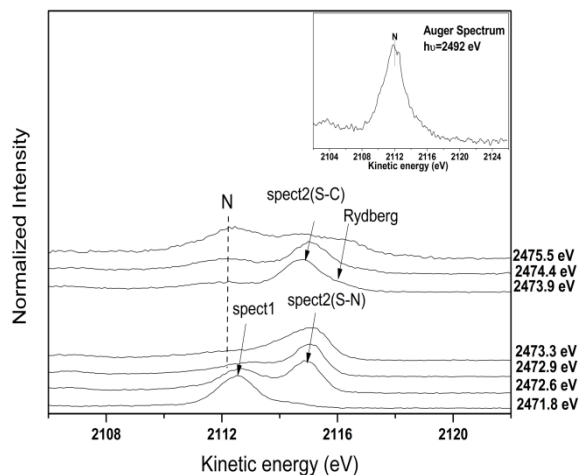
3.1.2. Sulfur RAS spectra analysis

Sulfur $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger decay spectra for as-cast PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films around sulfur K-shell photon energies are presented in Figure 2. The assignment of the RAS spectra for the PSiF-DBT film was reported previously by Garcia-Basabe *et al.*³² The feature appearing at constant kinetic energy around 2112 eV is assigned to the normal Auger decay contribution. Other two signals compose the RAS spectra. The more intense signal appearing at ~2113 eV kinetic energy in the RAS spectrum, measured at photon energy closed to the B1(2471.8 eV) transition, is associated to a spectator electron in π^* orbital. The intensity of the third feature changes according to the NEXAFS profile, displays two maxima at B2 and T2 photon energies (see Figure 4) and is assigned to S 1s $\rightarrow \sigma^*$ spectator Auger electrons. The energy dispersion with photon energy of the spectator signals and the Auger spectrum measured at 2492 eV (above S 1s ionization potential) were considered for the assignment of the resonant and non-resonant contributions, respectively. The new feature at 2116.0 eV kinetic energy first appearing at an incident photon energy of 2473.9 eV is associated with Rydberg states.³²

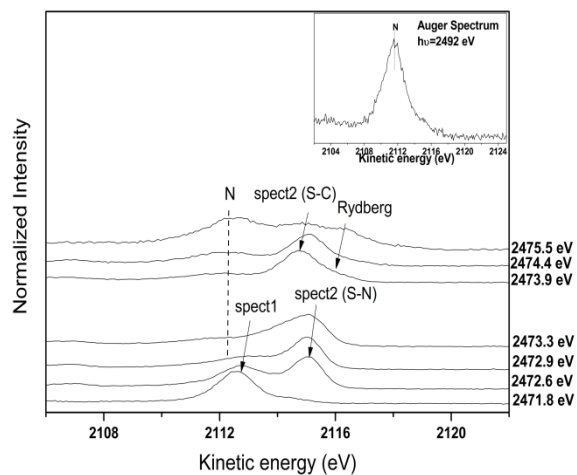
Fitting of the RAS spectra was performed with the aim of calculating the charge transfer times (τ_{CT}) in PSiF-DBT, PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 polymer films. The fitting procedure is shown in Figure 3. The τ_{CT} was calculated from the ratio between spectators ($I_{spect}=I_{spect1}+I_{spect2}+I_{Rydberg}$) and normal Auger (I_N) signals intensities by the equation: $\tau_{CT}=(I_{spect}/I_N)*\tau_{CH}$ and using sulfur core-hole lifetime (τ_{CH}) of 1.27 fs³⁹ as an internal reference clock.

Figure 4 plots peak positions (left panel) and areas (right panel) against photon energy. The peak position of the normal 1D_2 (two holes final state) almost does not change with photon energy while S 1s $\rightarrow \pi^*$ (spect1) and S 1s $\rightarrow \sigma^*$ (spect2) spectator signals increase with photon energy. This latter effect is known as Auger resonant Raman (ARR) effect due to localization of the excited electron in a bound state.⁴⁰⁻⁴² The peak positions against photon energy curve of the σ^* (spect2) seems to have a two-step profile.

a)



b)



c)

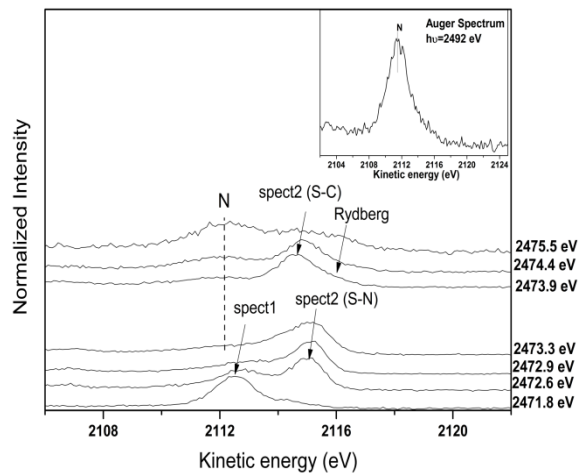


Figure 2. Sulfur $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger decay spectra for PSiF-DBT (a), PSiF-DBT-100 (b) and PSiF-DBT-200 (c), measured using photon energies around sulfur K-shell.

The first contribution to the σ^* (spect2) comes from the $\sigma^*(\text{S-N})$ transition, while the second, starting at 2473.9 eV photon energy, close to the T2 transition in the NEXAFS spectra, represents an spectator electron localized at the $\sigma^*(\text{S-C})$ molecular orbital. The difference in electronegativity of the N and C elements induces changes in the Coulomb interaction between the excited state and the Auger electron causing changes in its kinetic energy. Similar results were reported by Yoshii *et al.*⁴⁰ for Si and Cl- $KL_{2,3}L_{2,3}$ resonant Auger spectra in condensed $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ molecule. This behavior was explained by the presence of two $\sigma^*(\text{Si-Cl})$ and $\sigma^*(\text{Si-C})$ transitions. The kinetic energy shifts of these two spectator contributions are close to a linear dependence with unit slope within the error bars. The Raman linear dispersion has been strictly established for atomic systems⁴³, however for more complex systems (molecular and polymer) other processes (i.e. vibronic and solid state effects)^{44,45} may break this strict linearity. Another source of coherence loss between the excitation-decay process and therefore breaking of the expected linear dispersion is the charge transfer process. The peak area plot against the photon energy is also shown in Figure 4. The $\text{S } 1s \rightarrow \pi^*$ (spect1) intensities decrease quickly in all samples, while the $\text{S } 1s \rightarrow \sigma^*$ (spect2) almost describes alone the profile of the NEXAFS spectrum. Two maxima corresponding to $\text{S } 1s \rightarrow \sigma^*$ (S-N) and (S-C) are clearly observed in these profiles. The normal Auger (N) contribution enhances with the increase of the photon energy in all RAS spectra, since the electron delocalization effect is energetically more favorable for excitation energies close to the ionization potential (IP). The Rydberg feature also presents the ARR effect and it is more pronounced close to sulfur 1s IP.

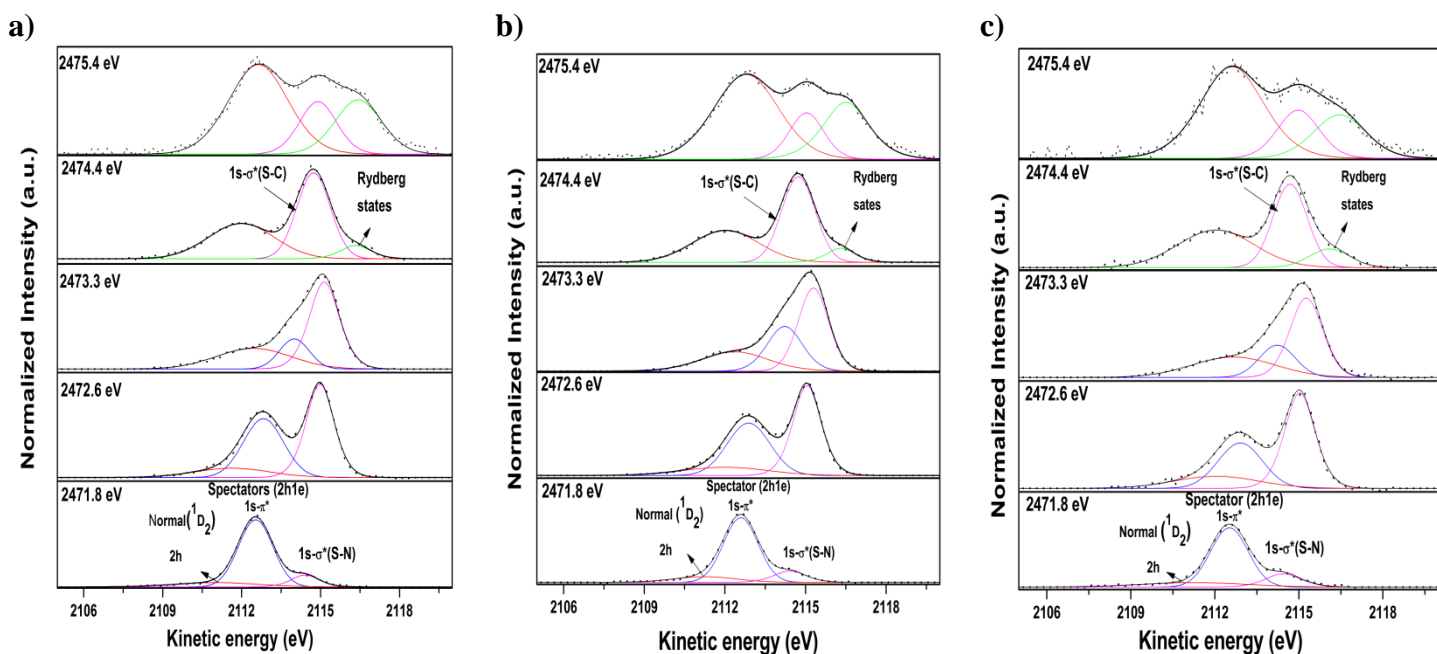


Figure 3. Peak fitting procedure of S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ RAS spectra measured at different photon energies for as-cast PSiF-DBT (a), PSiF-DBT-100 (b) and PSiF-DBT-200 (c) polymers.

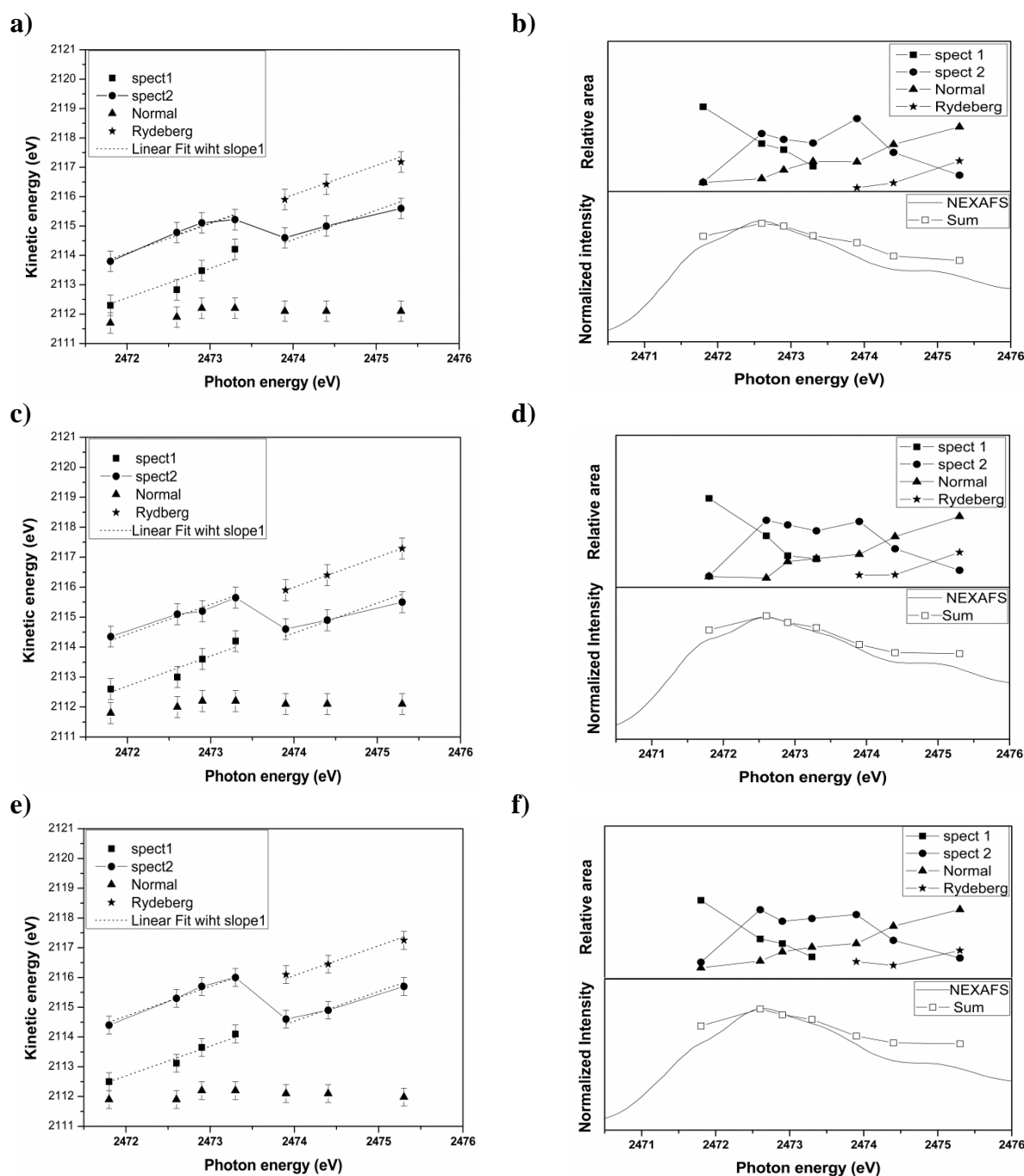


Figure 4. Peak position (a), c), e)) and peak area (b), d) and f)) plotted against incident photon energy obtained by deconvolution of the S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ spectra in PSiF-DBT, PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films. The graphs are shown in order of increasing temperature and the sum of spectator and normal signals are also plotted together with the NEXAFS spectrum.

Although there might be other possible resonant Auger decay pathways such as participant Auger, the spectator Auger can be considered the dominant autoionizing channel as demonstrated before^{25,40}. The low contribution of the participant Auger decay was discussed in detail for condensed molecules containing third-row elements⁴⁰.

An exponential-like profile for τ_{CT} plotted against photon energy is presented in Figure 5 for PSiF-DBT and thermal annealed samples (PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200). Similar profile was obtained for previous studies on thiophene-based polymers.^{25,26} The τ_{CT} at 2472.6 eV photon energy corresponding to the T1 ($S\ 1s \rightarrow \pi^*$ in the thiophene-unit) transition is reduced 40 % after the thermal annealing treatment at 200 °C. The other important difference observed between these exponential curves is their curve slopes, which may be dependent on the tunneling barrier and the density of delocalized states in the conduction band.^{26,46-48} The curve slopes decrease with the thermal annealing treatment which may reflect an increase in the density of delocalized states in the conduction band as a result of an increase in film ordering as reported by the S-1s NEXAFS analysis.

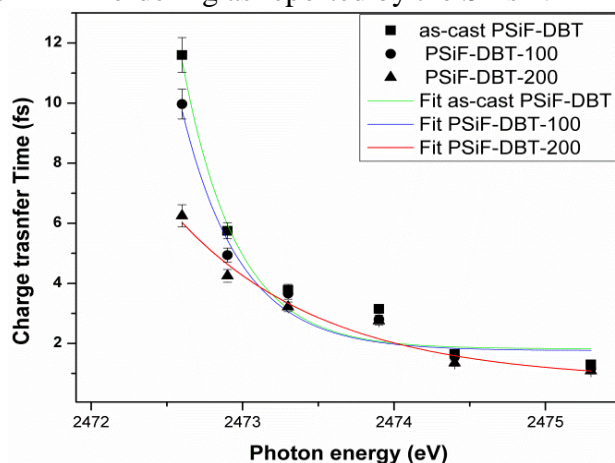


Figure 5. Photon excitation dependence of the charge transfer time around sulfur *K*-shell in PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 thin films. The exponential fittings and the error bars (standard deviation) are also shown.

3.2. Silicon *K*-edge

3.2.1. NEXAFS spectra analysis

Silicon 1s NEXAFS spectra in as-cast PSiF-DBT, and PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films are shown in Figure 6. The NEXAFS spectra were collected at normal (90°) and grazing (20°) incidence angles and the difference spectra are also presented. The Si-1s NEXAFS spectrum below ionization energy is characterized by two features at 1842.0 eV and 1843.5 eV. The signal appearing at 1846 eV (M) in the NEXAFS spectra is attributed to a monochromator effect as measured by the Io signal. The assignment of the transitions was performed by a combination of theoretical inner-shell calculation and angular dependence of the NEXAFS spectra. The combination of these two methods enables us to assign the π^* and σ^* character for the transitions at 1842.0 and 1843.5 eV, respectively. From the angular dependence of the NEXAFS spectra, π^* signals intensities increase at normal incidence while σ^* decrease at grazing incidence, coinciding with the edge-on molecular orientation of the thiophene-unit as determined by S-1s NEXAFS spectra, resulting in an almost coplanar configuration between thiophene and silafluorene-units. The coplanarity between these two units was recently reported by DFT geometric optimization for PSiF-DBT monomer.³² Another interesting result from the Si-1s NEXAFS analysis is the difference in relative intensities of the π^* and σ^* transitions after thermal annealing treatments. The relative intensity of π^* signal decreases while σ^* increases with the

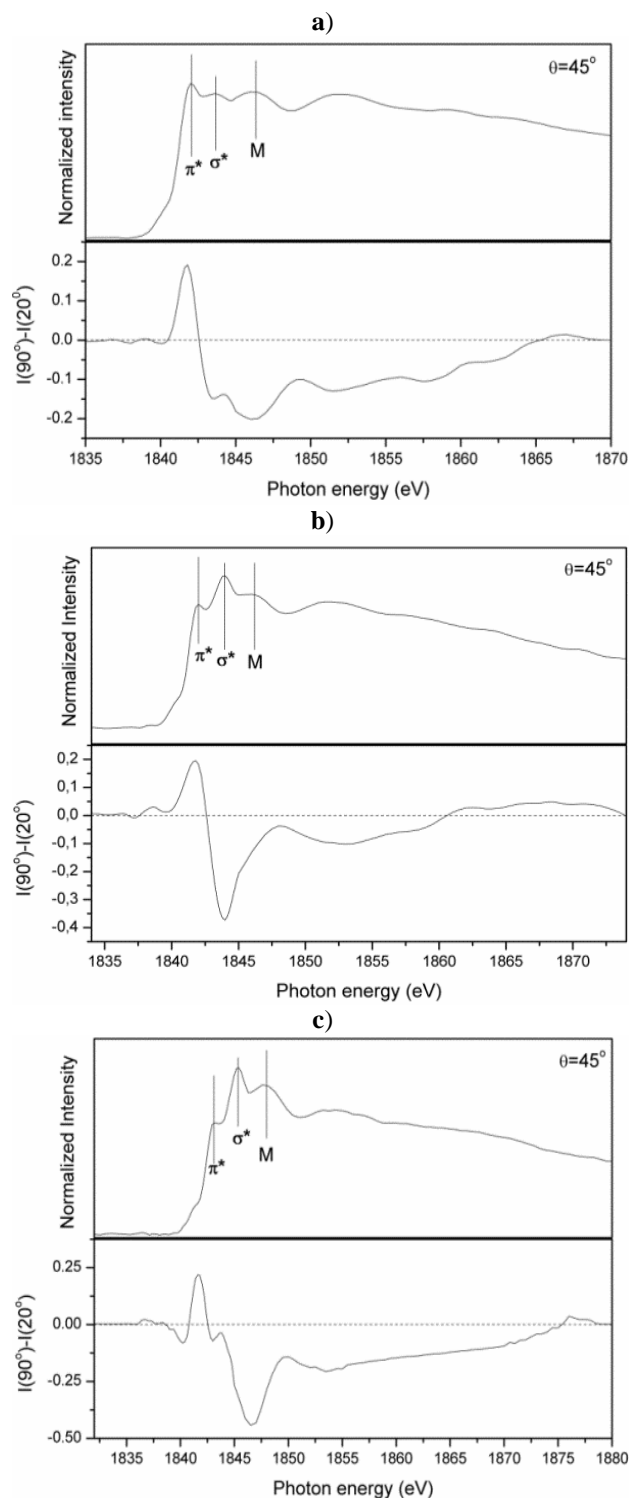


Figure 6. Si-1s NEXAFS spectra of PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films. The difference between normal ($I(90^\circ)$) and grazing ($I(20^\circ)$) incidence spectra is also shown at the bottom.

temperature used in the thermal annealing process. Considering the previous report by Barranco *et al.*⁴⁹ in the study of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ polymers, the NEXAFS profile of our thermal

treated samples is very similar to that found for the $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_{1.5}\text{H}_{1.8}$ polymer. They attribute the two main signals in the spectrum to electronic transitions from Si-1s core level to unoccupied Si-3p states hybridized with C-2p (at lower energy) or O-2p (at higher energy) orbitals. Therefore, the increase in the Si-1s σ^* relative intensity in thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 polymers may be associated with the emergence of Si-O bonds by undesired surface oxidation. The surface oxidation is also corroborated by the RAS analysis which will be discussed below.

3.2.2. Silicon RAS spectra analysis

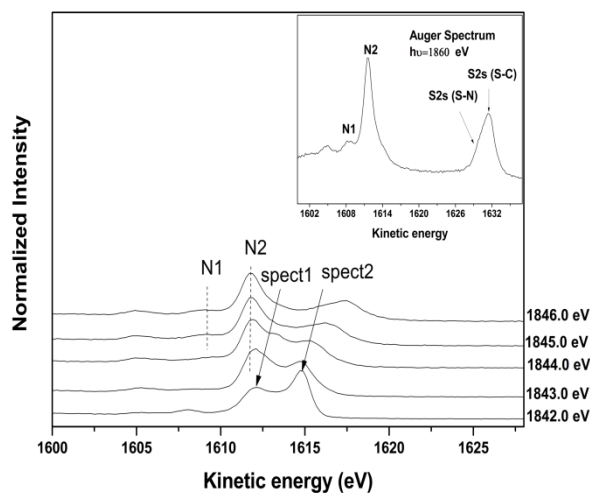
Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger resonant decay spectra for as-cast PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films collected at various photon energies around Si-1s absorption edge are shown in Figure 7. Only five spectra are presented in this figure for better clarity of the evolution of the features; however, other five spectra were also collected. Auger decay spectra measured at 1860 eV photon energy above Si 1s ionization potential are also shown as inset. PSiF-DBT Auger spectrum is characterized by a main peak located around 1612 eV kinetic energy attributed to the two holes 1D_2 final state (N2). The presence of S-2s ionization peaks is also observed at binding energies of 227.4 and 229.2 eV, corresponding to thiophene (S-C) and benzothiadiazole-units (S-N), respectively. A new two holes final state (N1) appearing at lower energy (around 1609 eV) in the Auger decay spectra is attributed to the formation of SiO_x species by surface oxidation as mentioned before.⁴⁹⁻⁵² The intensity of this new signal enhances in the Auger decay spectra of thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 samples, due to the increase in surface oxidation with the increase in temperature used in the thermal annealing treatment. The resonant decay spectra around Si-1s absorption edge present two spectator contributions associated to π^* (spect1) and σ^* (spect2) transitions together with normal Auger signals (N1 and N2).

Si-1s RAS spectra fitting was performed using the same procedure applied to the S-1s decay spectra. The position of the S-2s contributions, which overlap with the Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ RAS spectra, was used to check for surface charging effect; its energy positions and areas were fixed during the fitting and used to calibrate the energy scale. The details of the fitting procedure are shown in Figure SI4 in SIF.

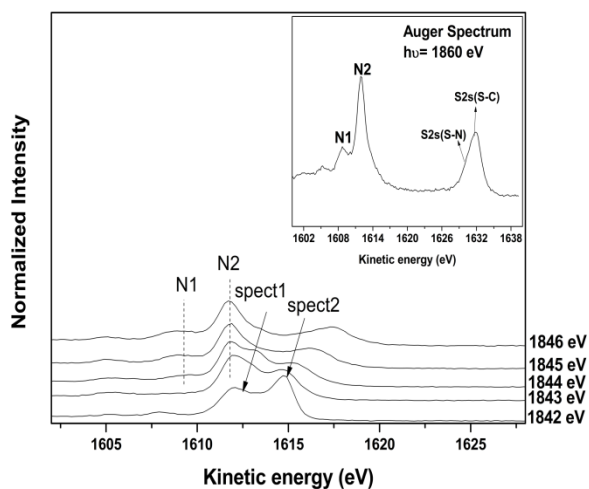
For Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ decay spectra, the ARR condition wasn't fulfilled because the photon bandwidth (1.29 eV) is not narrower than the core-hole lifetime broadening (Si 1s: 0.48 eV). It is noteworthy mentioning however that broadband excitation does not impede charge transfer time calculation if the resonant and non-resonant contributions are adequately identified.¹⁹ The spectrum obtained at 1840 eV is located ~1 eV below the resonance maximum, where the resonant spectator contribution is dominant and the charge transfer feature is much smaller than 10 % of the majority decay channels. This spectrum is used as a resonant feature benchmark. The attribution of the Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ features were also based on previous work on polymeric systems.⁴⁹

Additionally, the photon energy dependence of the charge transfer times is plotted in Figure 8. The charge transfer times were determined by spectator and normal (N2) Auger intensities ratio and using silicon 1s core-hole lifetime of 1.55 fs.³⁹ Likewise determined at the sulfur 1s-edge the charge transfer times obtained from Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ RAS results have an exponential behavior with photon energy (see Figure 8). The slope of these exponential curves decreases with the thermal annealing treatment.

a)



b)



c)

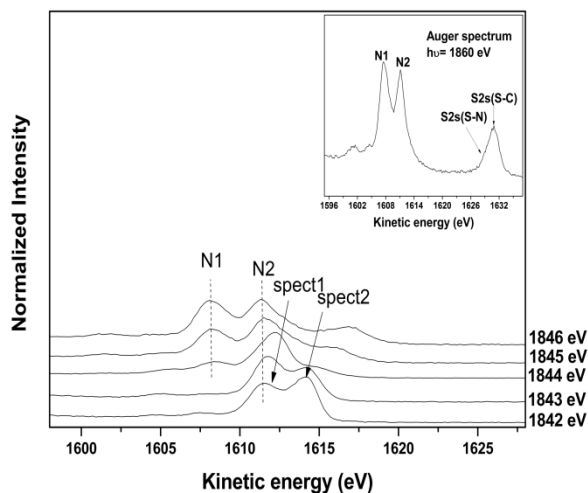


Figure 7. Silicon $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger decay spectra in PSiF-DBT (a), PSiF-DBT-100 (b) and PSiF-DBT-200 (c) films, measured using photon energies around silicon K -shell. The inset shows the Auger spectrum measured at photon energy above Si-1s ionization potential.

This last result may be associated with a wider delocalized density of states most probably as a consequence of the improvement in polymer ordering after annealing. Subfemtosecond τ_{CT} is reached for higher photon energies ($h\nu \geq 1843.4$ eV) in PSiF-DBT-200 polymer, showing that the thermal annealing treatment improves the charge transport property of this donor-acceptor system.

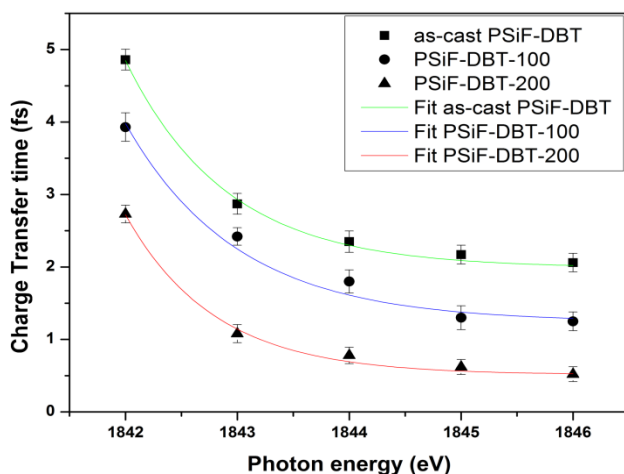


Figure 8. Photon excitation dependence of charge transfer times around silicon *K*-edge in PSiF-DBT and thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 thin films. The exponential fittings and the error bars (standard deviation) are also shown.

3.3. Theoretical calculations

In order to perform CI calculation, we have to establish a model for the system which is representative and feasible at the same time. It is well established that the polymer spectrum can be rationalized by that of the monomer. Accordingly, we have performed all calculations in the monomer shown in Scheme 2. In Figure SII, the orbitals related to the main contribution of CI calculations are shown for the first five states in the *K*-edge for the three non-equivalents sulfur atoms. The main molecular orbitals contributing to S-*K* absorption edge are strongly localized around the benzothiadiazole and thiophene-units. However, at the *K*-edge of silicon the main molecular orbitals contributing to absorption are relatively delocalized in the monomer. These different features of S and Si *K*-edge states can lead to different evolution of the excited state as shown in what follows.

Comparing the charge transfer times calculated at both sulfur and silicon 1s absorption edges, we observe that at the sulfur absorption edge the τ_{CT} is twice higher than that at the silicon. This feature can be rationalized by our theoretical results. At first glance, the sole fact that the molecular orbitals involved at Si *K*-edge state are delocalized in the monomer enable more channels for charge transfer which could explain the increased contribution of the normal Auger peak when compared to the S case. As reported in previous works^{36,53,54} the localization of molecular orbitals upon core-hole creation can be a limiting factor in fast charge transport.

So the difference in charge transfer times at Si and S *K*-edges can be attributed to the localization-delocalization character of the molecular orbitals involved in these excitation processes. Recently, it was shown that by replacing the carbon atoms of the fluorene-units with silicon atoms, a higher efficiency was achieved in silole-containing conjugated polymers, which is being currently used in many photovoltaic devices.⁵⁵ Our

result definitively contributes to the understanding of the improvement of the device performance.

In order to describe the effect of the molecular orientation in the CT process, the non-adiabatic coupling matrix elements (NACME) of the states populated by direct excitation from the 1s core level were calculated for silicon and the three non-equivalent sulfur atoms, respectively. This parameter can be interpreted as a tendency to the hopping probability of the excited electron between those states (non-radiative transition). The initial states taken in the calculation of NACME were the ones with larger values of oscillator strengths, i.e., the ones most efficiently populated by direct irradiation. The final states were all others with lower energy. The values of NACME calculated in this way are summed up for each excitation edge. For equilibrium monomer geometry (see Figure SI6b) the values for Si and the three non-equivalent sulfur atoms (S1, S2 and S3) are 10.1, 3.0, 2.7 and 3.4, respectively. So, the states originated from the Si *K*-edge have a greater tendency for electron hopping than that originated from the S *K*-edge. For a coplanar configuration between thiophene and benzothiadiazole units (Figure SI6a), the coupling factor between the main states involved at Si and S3 (thiophene) *K*-edges increases to 13.0 and 4.2, respectively, while for states corresponding to sulfur atom in the S2 (benzothiadiazole) unit this parameter is almost unchanged. The last molecular orientation is close to that found for as-cast PSiF-DBT polymer determined by NEXAFS. The increment of the Si and S3 states coupling factors in a coplanar configuration is evidence for the strong intramolecular charge transfer process, which is in agreement with UV-Vis experimental results reported previously for this polymer.³² On the other hand, in an out-planar configuration (Figure SI6c), close to the molecular orientation obtained experimentally for thermal annealed PSiF-DBT-100 and PSiF-DBT-200 films, the coupling factor of the states in Si and S3 units are reduced to 2.6 and 0.9, respectively. The coupling factors of states for the S2 unit maintain almost unchanged. This result can be interpreted as a reduction of intramolecular CT for this geometry, and that the interlayer CT appears as a more favorable process through silicon and sulfur of the thiophene unit.

4. Conclusions

Ultrafast charge delocalization in as-cast and thermal annealed PSiF-DBT polymeric films was investigated by the core-hole clock approach measuring resonant Auger spectra around S and Si 1s absorption edges. Different molecular orientation was observed for thiophene (edge-on) and benzothiadiazole (plane-on) units. The enhancement in film ordering with the thermal annealing treatment was also observed by angular dependent NEXAFS. S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger resonant spectra show energy dispersion of the spectator contributions (resonant Raman effect) when tuning the incoming photon energy around sulfur 1s absorption edge. The effect of surface oxidation was observed by a new normal Auger contribution in the Si- $KL_{2,3}L_{2,3}$ RAS spectra, which is more pronounced for thermal annealed polymers. From a quantitative point of view it was demonstrated a decrease of the τ_{CT} after thermal annealing treatments. From S- $KL_{2,3}L_{2,3}$ analysis the main effect is found at photon energy corresponding to 1s- π^* (S-C) transition of the thiophene-unit, where the τ_{CT} is reduced by 40% after thermal annealing at 200 °C. A decreasing exponential behavior of the τ_{CT} with respect to the photon energy was observed at both absorption edges. Additionally, the exponential curve slope decreases with the thermal

annealing treatments, which can be interpreted as an increase in the delocalized density of states in the conduction band, so improving the charge transfer process. The latter result may be associated with more ordered polymeric films after thermal annealing, as probed by NEXAFS, which increases the orbital overlapping, and consequently the electron delocalization. The τ_{CT} is twice higher at sulfur than at silicon *K*-absorption edge. This fact is explained by the localized-delocalized character of the molecular orbitals involved at S and Si 1s photoexcitation, as obtained by HF/CI level calculations. The non-adiabatic coupling matrix elements at different molecular orientations indicate strong possibility of intramolecular charge transfer for a coplanar configuration, while for out-planar molecular configuration achieved after thermal annealing the interlayer CT process would be dominant. Finally, in this work we demonstrate the feasibility of using RAS as well as NEXAFS combined with theoretical approaches probed at deep core levels to gain important information regarding charge transfer dynamics, molecular orientation and the effect of the annealing treatment, thus contributing for a better understanding of device efficiency. Especially what concerns charge transfer dynamics it is worthwhile mentioning that deep core level RAS can overcome the complexity of shallow core level RAS and pump-probe methods.

Acknowledgments

Research partially supported by LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, Brazil. M.L.M.R., L.S.R. and A.B.R. would like to thank CNPq for financial support. The authors would also like to acknowledge CNPq, CAPES, and the technical assistance of the soft X-ray group from LNLS. We would also like to thank CNPq for a PDJ scholarship (Y.G.-B.).

References

- (1). Klauk, H. Organic Thin-film Transistors. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2643-2666.
- (2). Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5868-5923.
- (3). Beaupré, S.; Boudreault, P.-L. T.; Leclerc, M. Solar-Energy Production and Energy-Efficient Lighting: Photovoltaic Devices and White-Light-Emitting Diodes Using Poly(2,7-fluorene), Poly(2,7-carbazole), and Poly(2,7-dibenzosilole) Derivatives. *Adv. Mat.* **2010**, 22, E6-E27.
- (4). Cai, W.; Gong, X.; Cao, Y. Polymer Solar Cells: Recent Development and Possible Routes for Improvement in the Performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, 94, 114-127.
- (5). Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y., Polymer Solar Cells. *Nature Photon.* **2012**, 6, 153–161.
- (6). Weinkauff, R.; Lehr, L.; Schlag, E. W.; Salzmann, S.; Marian, C. M. Ultrafast Dynamics in Thiophene Investigated by Femtosecond Pump Probe Photoelectron Spectroscopy and Theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 393–404.
- (7). Trotzky, S.; Hoyer, T.; Tuszynski, W.; Lienau, C.; Parisi, J. Femtosecond Up-conversion Technique for Probing the Charge Transfer in a P3HT:PCBM Blend Via Photoluminescence Quenching. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42, 055105 1-5.

- (8). Piris, J.; Dykstra, T. E.; Bakulin, A. A.; van Loosdrecht, P. H. M.; Knulst, W.; Trinh, M. T.; Schins, J. M.; Siebbeles, L. D. A. Photogeneration and Ultrafast Dynamics of Excitons and Charges in P3HT/PCBM Blends. *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 14500–14506.
- (9). Lioudakis, E.; Alexandrou, I.; Othonos, A. Ultrafast Dynamics of Localized and Delocalized Polaron Transitions in P3HT/PCBM Blend Materials: The Effects of PCBM Concentration. *Nanoscale Res Lett*. **2009**, *4*, 1475–1480.
- (10). Lüer, L.; Hoseinkhani, S.; Meneghetti, M.; Lanzani, G. Dynamical Screening of the Exciton Resonance in Conjugated Polymers/Carbon Nanotubes Composites. *Phys. Rev. B*. **2010**, *81*, 155411 1-6.
- (11). Holt, J. M.; Ferguson, A. J.; Kopidakis, N.; Larsen, B. A.; Bult, J.; Rumbles, G.; Blackburn, J. L. Prolonging Charge Separation in P3HT-SWNT Composites Using Highly Enriched Semiconducting Nanotubes. *Nano Lett*. **2010**, *10*, 4627–4633.
- (12). Tong, M.; Coates, N. E.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Beaupré, S.; Leclerc, M. Charge Carrier Photogeneration and Decay Dynamics in the Poly(2,7-carbazole) Copolymer PCDTBT and in Bulk Heterojunction Composites with PC70BM. *Phys. Rev. B*. **2010**, *81*, 125210 1-6.
- (13). Stranks, S. D.; Weisspfennig, C.; Parkinson, P.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Nicholas, R. J. Ultrafast Charge Separation at a Polymer-Single-Walled Carbon Nanotube Molecular Junction. *Nano Lett*. **2011**, *11*, 66-72.
- (14). Marsh, R. A.; Hodgkiss, J. M.; Albert-Seifried, S.; H., F. R. Effect of Annealing on P3HT:PCBM Charge Transfer and Nanoscale Morphology Probed by Ultrafast Spectroscopy. *Nano Lett*. **2010**, *10*, 923-930.
- (15). Fauster, T.; Steinmann, W. In *Photonic Probes of Surfaces*. Elsevier: Amsterdam, 1995.
- (16). Bezel, I.; Gaffney, K. J.; Garrett-Roe, S.; Liu, S. H.; Miller, A. D.; Szymanski, P.; Harris, C. B. Measurement and Dynamics of the Spatial Distribution of an Electron Localized at a Metal–Dielectric Interface. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 845-856.
- (17). Szymanski, P.; Garrett-Roe, S.; Harris, C. B. Time- and Angle-Resolved Two-Photon Photoemission Studies of Electron Localization and Solvation at Interfaces. *Prog. Surf. Sci.* **2005**, *78*, 1-39.
- (18). Bruhwiler, P. A.; Karis, O.; Martensson, N. Charge-Transfer Dynamics Studied Using Resonant Core Spectroscopies. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 703-740.
- (19). Menzel, D. Ultrafast Charge Transfer at Surfaces Accessed by Core Electron Spectroscopies. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2212–2223.
- (20). Friedlein, R.; Braun, S.; de Jong, M. P.; Osikowicz, W.; Fahlman, M.; Salaneck, W. R. Ultra-Fast Charge Transfer in Organic Electronic Materials and at Hybrid Interfaces Studied Using the Core-Hole Clock Technique. *J. Electron Spectrosc.* **2011**, *183*, 101–106.
- (21). Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K. H.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617–1622.
- (22). Verploegen, E.; Mondal, R.; Bettinger, C. J.; Sok, S.; Toney, M. F.; Bao, Z. Effects of Thermal Annealing Upon the Morphology of Polymer–Fullerene Blends. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3519–3529.
- (23). Wang, D. H.; Moon, J. S.; Seifert, J.; Jo, J.; Park, J. H.; Park, O. O.; Heeger, A. J. Sequential Processing: Control of Nano-morphology in Bulk Heterojunction Solar Cells. *Nano. Lett.* **2011**, *11*, 3163–3168.

- (24). Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. High-Performance Polymer Heterojunction Solar Cells of a Polysilafluorene Derivative. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 033307 1-3.
- (25). Arantes, C.; Beck, B.; Borges, B. G. A. L.; G. Araújo; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M. Femtosecond Electron Delocalization in Poly(thiophene) Probed by Resonant Auger Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8208–8213.
- (26). Garcia-Basabe, Y.; Borges, B. G. A. L.; Silva, D. C.; Micaroni, L.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M. The Interplay of Electronic Structure, Molecular Orientation and Charge Transport in Organic Semiconductors: Poly(thiophene) and Poly(bithiophene). *Org. Electron.* **2013**, *14*, 2980–2986.
- (27). Besley, N. A.; Gilbert, A. T. B.; Gill, P. M. W. Self-Consistent-field Calculations of Core Excited States. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124308 1-7.
- (28). Rocha, A. B. Potential Curves for Inner-shell States of CO Calculated at Multiconfigurational Self-consistent Field Level. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 024107 1-5.
- (29). Rocha, A. B.; Moura, C. E. V. The Problem of Hole Localization in Inner-shell States of N₂ and CO₂ Revisited with Complete Active Space Self-consistent Field Approach. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 224112 1-8.
- (30). Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schutz, M. Molpro: A General-purpose Quantum Chemistry Program Package. *WIREs. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 242–253.
- (31). Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M.; Celani, P.; Korona, T.; Lindh, R.; Mitrushenkov, A.; Rauhut, G.; *et al.* MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs. <http://www.molpro.net/> **2012**.
- (32). Garcia-Basabe, Y.; Marchiori, C. F. N.; Borges, B. G. A. L.; Yamamoto, N. A. D.; Macedo, A. G.; Koehler, M.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M. Electronic Structure, Molecular Orientation, Charge Transfer Dynamics and Solar Cells Performance in Donor/Acceptor Copolymers and Fullerene: Experimental and Theoretical Approaches. *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 134901 1-7.
- (33). Hitchcock, A. P.; DeWitte, R. S.; Van Esbroeck, J. M.; Aebi, P.; French, C. L.; Oakley, R. t.; Westwood, N. C. P. A Valence- and Inner-shell Electronic and Photoelectron Spectroscopic Study of the Frontier Orbitals of 2,1,3-Benzothiadiazole, C₆H₄SN₂, 1,3,2,4-Benzodithiadiazine, C₆H₄S₂N₂, and 1,3,5,2,4-Benzotrithiadiazepine, C₆H₄S₃N₂. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1991**, *57*, 165-187.
- (34). Takahata, Y.; Chong, D. P., DFT Calculation of Core- and Valence-Shell Electron Excitation and Ionization Energies of 2,1,3-Benzothiadiazole C₆H₄SN₂, 1,3,2,4-Benzodithiadiazine C₆H₄S₂N₂, and 1,3,5,2,4-Benzotrithiadiazepine C₆H₄S₃N₂. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2012**, *185*, 475– 485.
- (35). Aygöl, U.; Batchelor, D.; Dettinger, U.; Yilmaz, S.; Allard, S.; Scherf, U.; Peisert, H.; Chassé, T. Molecular Orientation in Polymer Films for Organic Solar Cells Studied by NEXAFS. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4870–4874.
- (36). Gliboff, M.; Sulas, D.; Nordlund, D.; deQuillettes, D. W.; Nguyen, P. D.; Seidler, G. T.; Li, X.; Ginger, D. S. Direct Measurement of Acceptor Group Localization on Donor–Acceptor Polymers Using Resonant Auger Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5570–5578.
- (37). Stoehr, J. NEXAFS Spectroscopy In [Online] Springer-Verlag, Ed. Berlin Heidelberg New York London Paris Tokio Honh Kong Barcelona Budapest, 1992.

- (38). Outka, D. A.; Stöhr, J.; Rabe, J. P.; Swalen, J. D. The orientation of Langmuir–Blodgett Monolayers Using NEXAFS. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4076–4087.
- (39). Campbell, J. L.; Papp, T. Widths of the Atomic K–N7 Levels. *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* **2001**, *77*, 1–56
- (40). Yoshi, K.; Baba, Y.; Sasaki, T. A. Resonant Auger Electron Spectra at Si-, P-, S- and Cl-1s Thresholds of Condensed Molecules. *Phys. Stat. Sol.* **1998**, *206*, 811–822.
- (41). Föhlisch, A.; Vijayalakshmi, S.; Hennies, F.; Wurth, W.; Medicherla, V. R. R.; Drube, W. Verification of the Core-Hole-Clock Method Using Two Different Time References: Attosecond Charge Transfer in c(4 × 2)S/Ru(0 0 0 1). *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *434*, 214–217.
- (42). Wang, L.; Chen, W.; Shen Wee, A. T. Charge Transfer Across the Molecule/Metal Interface Using the Core Hole Clock Technique. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 465–486.
- (43). Kivimäki, A.; Naves de Brito, A.; Aksela, S.; Aksela, H.; Sairanen, O.-P. Subnatural Linewidths in the Kr M₅N_{2,3}N_{2,3} and Xe N₅O_{2,3}O_{2,3} Resonant Auger Spectra. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 4307–4310.
- (44). Gel'mukhanov, F.; Agren, H. Raman, non-Raman, and Anti-Raman Dispersion in Resonant X-Ray Scattering Spectra of Molecules. *Phys. Rev. A.* **1996**, *54*, 3960–3970.
- (45). Gallet, J.-J.; Jolly, F.; Rochet, F.; Bournel, F.; Dufour, G.; Avila, P. A.; Sirotti, F.; Torelli, P. Resonant Auger Spectroscopy of Poly(4-hydroxystyrene). *J. Electron Spectrosc.* **2002**, *122*, 11–25.
- (46). Wurth, W.; Menzel, D. Ultrafast Electron Dynamics at Surfaces Probed by Resonant Auger Spectroscopy. *Chem. Phys.* **2000**, *251*, 141–149.
- (47). Ikeura-Sekiguchi, H.; Sekiguchi, T. Attosecond Electron Delocalization in the Conduction Band through the Phosphate Backbone of Genomic DNA. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, PRL 99, 228102 1–4.
- (48). Ikeura-Sekiguchi, H.; Sekiguchi, T. Femto- and Attosecond Electron Dynamics in 5-Guanosine Monophosphate Interface as Probed by Resonant Auger Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.* **2010**, *42*, 1085–1088.
- (49). Barranco, A.; Yanguas-Gil, A.; Yubero, F.; González-Elipé, A. R. Analysis of SiO_xC_yH_z Polymeric Materials by X-Ray Absorption Spectroscopy: Anomalous Behavior of the Resonant Si KLL Auger Spectra. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 033706 1–7.
- (50). Baba, Y.; Yamamoto, H.; Sasaki, T. A. KLL Resonant Auger Electron Emission From Silicon Compounds in Solid Phase. *Surf. Sci.* **1994**, *307–309*, 896–900.
- (51). Yubero, F.; Barranco, A.; Espinos, J. P.; Gonzalez-Elipé, A. R. Anomalous Behaviour in Resonant Auger Emission of SiO_x Thin Films. *Surf. Sci.* **1999**, *436*, 202–212.
- (52). Kashiwakura, T.; Arabi, H.; Kozuka, N.; Odagawa, K.; Yokohama, T.; Kamata, A.; Nakai, S. Soft X-Ray Resonant Raman and Resonant Auger Spectra in Si-K Absorption Edge. *J. Elect. Spect. Relat. Phenon.* **1996**, *79*, 207–210.
- (53). Wang, L.; Liu, L.; Chen, W.; Feng, Y.; Wee, A. T. S. Configuration-Dependent Interface Charge Transfer at a Molecule-Metal Junction. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8003–8007.
- (54). Klandik, G.; Cvetko, D.; Batra, A.; Dell'Angela, M.; Cossaro, A.; Kamenetska, M.; Venkataraman, L.; Morgante, A. Ultrafast Charge Transfer Through Noncovalent Au–N Interactions in Molecular Systems. *J. Phys. Chem. C.* **2013**, *117*, 16477–16482.
- (55). Huo, L.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Chen, T. L.; Yang, Y. Low Band Gap Dithieno[3,2-b:20,30-d]silole-Containing Polymers, Synthesis, Characterization and Photovoltaic Application. *Chem. Commun.* **2009**, *5571*, 5570–5572.

Fullerene Anchoring in Si-bridging Atom by Thermal Annealing: Implications to Organic Solar Cells Performance

Cleber F. N. Marchiori [‡], Yunier Garcia-Basabe [†], Fabio de A. Ribeiro [†], Marlus Koehler [‡],
Lucimara S. Roman ^{*‡}, Maria Luiza M. Rocco ^{*†}

[‡] *Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba, 81531-990, Brazil*

[†] *Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21941-909, Brazil.*

Corresponding Author(s): * Prof. Lucimara S. Roman and Prof. Maria Luiza M. Rocco

Telephone / fax number: +55-21-3938-7786 / +55-21-3938-7265

E-mail address: lsroman@fisica.ufpr.br

luiza@iq.ufrrj.br

Abstract

Nanoscale phase separation is necessary to maximize the contact surface between the donor (copolymer) and the acceptor (fullerene derivative) in high performance bulk heterojunction (BHJ) organic solar cells. Aiming this ideal intermixing, fullerenes were chemically attached to the polymer conjugated backbone forming the so-called double cable structures. Yet all devices using this strategy showed very low (< 1 %) power conversion efficiencies (PCE). Here the anchoring of a fullerene derivative PC₇₁BM to the Si-bridging atoms of a copolymer induced by thermal annealing is reported, resulting in a PCE of 2.5% for a device processed under ambient atmosphere. The presence of this fullerene-anchored structure is demonstrated using different spectroscopic techniques and BHJ devices are characterized. Insights about the physical properties of the structure that leads to better efficiencies are obtained by Ground State Density Functional Theory simulations. The thermally induced formation of highly efficient double-cable like structures will open new strategies to further improve the performance and durability of devices not fabricated inside the protective atmosphere of a glove box. As a consequence, the anchoring effect can potentially be used in mass production methods for the fabrication BHJ organic solar cells.

Keywords: bulk heterojunction devices; double-cable structures; Si-bridging donor-acceptor copolymers; photoelectron spectroscopy; X-ray Absorption spectroscopy; Density Functional Theory simulations.

1. Introduction

The performance of organic solar cells critically depends on strong light absorption in the visible range of the solar spectrum. In order to tune the photovoltaic properties of the active layer, an enormous variety of low bandgap copolymers was synthesized by combining different chemical groups along the polymeric chain. In particular, Si-bridging copolymers are very promising materials for active layer in organic solar cells.¹⁻³ The longer C-Si bond lengths linking the lateral alkyl groups to the polymer's main backbone drastically modifies interchain interactions, leading to higher degrees of crystallinity. This effect allows a better stacking between chains⁴ which improves the photovoltaic performance of the film.⁵ For instance, a device with 5.4% of PCE was reported using the Si-bridging copolymer poly[2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)-dibenzosilole)-alt-4,7-bis(thiophen-2-yl)benzo-2,1,3-thiadiazole] (PSiF-DBT).⁶ Moreover, the efficiency of BHJ devices is strongly dependent on the film morphology.⁷ A nanoscale phase separation is desired to ensure the best donor-acceptor contact leading to higher exciton dissociation efficiencies. Even after achieving this ideal morphology, phase segregation during the device lifetime can compromise the solar cell performance. One elegant strategy to circumvent this problem is to covalently link the fullerene to the polymeric chain using a non-conjugated bridging chain, building a structure called *double-cable polymer*.⁸⁻¹¹ Yet the fabrication of highly efficient solar cells based on double cable polymers remains a challenging problem; despite many such structures have been reported in the literature, there are issues related to the processability of these systems as well as their fraction loading with fullerenes.¹² In addition, all devices built using this approach have a very low PCE, less than 1%, due to low magnitudes of the short circuit current density (J_{sc}) and low values of Fill Factor (FF) (less than 30%). This is an indication that some losses processes, mainly geminate and bimolecular recombination, are limiting the energy conversion in this kind of nanostructured heterojunctions.^{12, 13} Here, we report bulk heterojunction devices using PSiF-DBT as donor material and [6,6]-Phenyl C₇₁butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) as electron acceptor processed under ambient atmosphere. These devices showed a considerable improvement in their photovoltaic response after thermal treatment. Using spectroscopic tools, we demonstrate that this improvement is associated to the anchoring of PC₇₁BM molecules in the Si bridging atom of the polymer chain. Due to the low binding strength of the Si-C bond between Si atom and the non-conjugated side chain¹⁴, thermal annealing is effective to break Si-C bonds and promote the attachment of PC₇₁BM by forming a bond between the Si and the O heteroatom present in PC₇₁BM ester group.

The unstable nature of the organic materials leads to the fabrication of BHJ solar cells in the controlled atmosphere of a glove box. The main reason behind this method was the necessity to reach high power conversion efficiencies in order to demonstrate the viability of organic photovoltaics as an alternative source of renewable energy.¹⁵ Now that this goal have been made with efficiencies reaching 10.8%¹⁶ for small area devices, the field of organic solar cells meets the Herculean task of fabricating low-cost large area devices using a high throughput mass production process.¹⁷ Such a change in methodology has been hard to reach. Under this context, our findings open then the possibility of an after deposition treatment under non-controlled atmosphere to develop highly efficient double-cable structures for photovoltaic applications.

2. Experimental Section

2.1. Materials, Film Deposition and Devices Characterization

Bulk heterojunction films were fabricated as follow: A solution of 11mg/mL in o-dichlorobenzene of PSiF-DBT:PC71BM with mass proportion 1:3 were prepared in inert nitrogen atmosphere and stirred and heated at 40°C for 12 h with. After stirring the film were spin-cast onto a pre-cleaned glass/ITO substrate and submitted to thermal annealing at temperatures of 100°C and 200°C in vacuum for 15 minutes. The same processes were adopted to as cast samples, except for the annealing step. All steps after solution preparation were done outside of the glove-box, in ambient atmosphere. For devices fabrication, the same parameters for the solution were used. Before the active layer deposition, a treatment with methanol was done in pre-cleaned glass/ITO substrates to improve the wettability. After this treatment, a PEDOT:PSS layer was spin-coated with a thickness of 40 nm and submitted to annealing treatment at 120°C for 15 minutes. In sequence the active layer was deposited as described above and the films were submitted to annealing treatment using the same temperature and conditions cited before. To complete the devices Ca (30 nm) and Al (70 nm) were evaporated under a pressure of 4×10^{-6} mbar. Photovoltaic characterization was performed with a Keithley picoamperimeter with power supply, model 6487 and a monochromator/spectrometer (1/4 m Oriel). The solar simulation was made using air mass (AM1.5) filter with a power illumination of 100 mW/cm² from a 150 W Oriel Xenon lamp. The surface morphology of PSiF-DBT:PC71BM film was probed in an atomic force microscope (AFM, Shimadzu) in dynamic mode using a silicon tip with radius of curvature of 10, a resonance frequency of 204–497 kHz, and a force constant of 10–130 N/m.

XPS spectra were acquired using the Thermo Scientific ESCALAB 250Xi spectrometer equipped with a hemispherical electron energy analyzer. A flood gun source for generating a diffuse beam of low energy electrons and Ar⁺ ions was used during all measurements in order to prevent surface charging. The monochromatized Al K α (h ν = 1486.6 eV) excitation energy with 650 μ m X-ray spot size was used for the XPS measurements. The electron energy analyzer was operated at constant pass energy of 25 eV and 40 eV for high resolution and survey spectra, respectively. The error in the energy values at high resolution XPS experimental conditions is estimated to 0.2 eV.

Thermo Scientific Advantage XPS software package (version 4.61) was used to acquire and processing the XPS spectra. A linear combination of Gaussian and Lorentzian line shapes was select for the spectra fitting, while Shirley function was used for background correction. For all spectra the binding energy calibration was performed using the Au (4f_{5/2}) line at 84.0 eV. A set of constrains was used for the spin-orbit splitting doublets in Si2p high resolution spectra fitting. We used the same full width at half maximum (FWHM) and line shape for these doublets, and the intensity of 2p_{3/2} and 2p_{1/2} was constrained to I(2p_{3/2})=2*I(2p_{1/2}). The 2p_{3/2} and 2p_{1/2} binding energy difference was set to 0.62 eV for Si2p core level spectra.¹⁸

Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were measured at the soft X-ray spectroscopy (SXS) beamline at the Brazilian Synchrotron Light Source (LNLS). InSb(111) double-crystal monochromator was used to cover the silicon *K*-edge. NEXAFS spectra were collected in the total electron yield mode (electron current at the sample) simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final data was normalized by this flux spectrum to correct for fluctuations in beam intensity. The energy calibration was performed using the 1s→3p transition of a silicon wafer. Resonant Auger spectra (RAS) were also measured at the SXS beamline in the same ultrahigh vacuum chamber (UHV) with a base pressure of 10^{-8} mbar using a hemispherical electron energy analyzer with pass energy of 20 eV.

Attenuation Total Reflection Infrared spectra were obtained for PSiF-DBT and PSiF-DBT:PC₇₁BM films deposited onto a flexible plastic substrate, using a Bruker Vertex 70 FT-IR spectrometer with a resolution of 4 cm⁻¹.

2.2 Computational Procedure

The simulations discussed in this work were based on the model oligomer of PSiF-DBT fully optimized for the simulations discussed in ref ¹⁹. Instead of a five units oligomer here we use a small symmetric structure containing the alkyl-dibenzosilole unit in the center of two thiophene-benzothiadiazol-thiophene units, one in the left and another one in the right of the alkyl-dibenzosilole unit. This small structure was used in this study in order to save computational effort. As we take just a part of the previously studied structure, we optimize the structure using HF/3-21G(d,p) theory level. The same theory level was used to optimize the PC₇₁BM structure. After optimization of the isolated structure, we linked the PC₇₁BM molecule to the PSiF-DBT model structure, by replacing one of the alkyl side chain bridged in Si atom. PC₇₁BM structure was linked to PSiF-DBT by bonding the O heteroatom of the ester group to the Si-bridging atom in dibenzosilole group. After this, the PC₇₁BM anchored structure was optimized using the HF/3-21G(d,p). After this optimization, electronic structure and IR spectrum were simulated using Density Functional Theory. We used B3LYP as exchange-correlation functional and 3-21G(d,p) as basis set. We have also obtained the IR spectrum for the isolated PSiF-DBT using the same method cited before. All simulations were performed using the Gaussian03 package.²⁰

3. Results and discussion

3.1. XPS

To investigate the Si-O bond formation the survey XPS spectra for PSiF:PC₇₁BM thin film without thermal annealing (PSiF:PC₇₁BM-as cast) and thermal annealed thin films at 100°C (PSiF:PC₇₁BM-100) and 200°C (PSiF:PC₇₁BM-200) were measured (see Figure SI 1 of Supplementary Information Files). The peaks associated with the characteristic elements (i.e., Si2p, S2p, C1s, N1s and O1s) of these blends were measured. Here, we will concentrate our discussion on the Si-bonds and for that we investigate high resolution Si 2p and O 1s XPS spectra for these films. Those measurements are shown in Figure 1.

High resolution XPS spectra of Si2p core level are displayed in the left panel of Figure 1. The spectra deconvolution procedure was performed using two contributions for the as-cast film, one attributed to Si-C bond at 100.3 eV in the dibenzosilole unit and the other one located at 102.5 eV. According to previous reports,²¹⁻²³ the latter contribution is associated to the O-Si-C bond, which becomes more pronounced for thermal annealed films. Additionally, a more defined profile of the signal is observed after thermal annealing (see FWHM parameter in Table SI 1). Surprisingly, it is possible to observe from Figure 1(left) that the Si-O signal becomes more intense in relation to the Si-C signal after the thermal annealing treatment. This result suggests that this treatment is able to break the Si-C bonds while it induces the formation of Si-O bonds.

The right panel of Figure 1 shows O 1s core level XPS spectra for as-cast and thermal annealed films. For the discussion of this figure one has to keep in mind that the O atom is only present in the PC71BM structure while the Si atom is the bridging atom in the copolymer structure, being bonded to the alkyl side chains (See Figure 1, bottom scheme). As a consequence, the O 1s XPS spectrum corresponding to the as-cast sample is characteristic of the O 1s XPS spectrum of PC₇₁BM, which is composed by two features, one assigned to the oxygen labeled as 2 (532.2 eV) and another correspondent to the oxygen labeled as 1 (533.7 eV) respectively^{24, 25} (the oxygen labels are depicted in the bottom scheme of Figure1). The intensity of the O 1 signal decreases with increasing temperature of the thermal treatment, while the signal attributed to the O 2 remains unchanged. This last result is an indication that the C-O bond involving oxygen 1 becomes weaker under the thermal treatment and that this oxygen tends to form concomitantly a Si-O bond that links the polymer to the PC₇₁BM. With Si-O formation two alkyl radicals (one octyl provenient from the PSiF-DBT chain and one methyl from PC₇₁BM molecule) are produced, as shown in the scheme of Figure 1, bottom.

A Si-O bond is not expected for this blend system where only physical interactions between fullerene and polymer have been reported. One possible explanation for the detection of the Si-O signal would be the presence of surface oxidation promoted by the thermal treatment. We tested this hypothesis using Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy (ARXPS) measurements. Film oxidation is a superficial effect, therefore it should be more pronounced for higher emission angles (measured with respect to the surface normal) XPS spectra. Figure 2 shows Si2p ARXPS spectra, measured at normal and grazing angles for as-cast and thermal annealed films. Slight differences are observed for normal and grazing XPS angles. The percentage of Si-O bonds in the bulk ($(Si-O)_{bulk}$) was determined from the quantitative analysis of the ARXPS spectra represented in Figure 2. These percentages are calculated from the difference between Si-O area contributions in normal ($(Si-O)_{normal}$) and grazing ($(Si-O)_{grazing}$) XPS spectra using the following equation:

$$(Si-O)_{bulk} = \{ [(Si-O)_{normal}/Si_{total}] - [(Si-O)_{grazing}/Si_{total}] \} \quad (1)$$

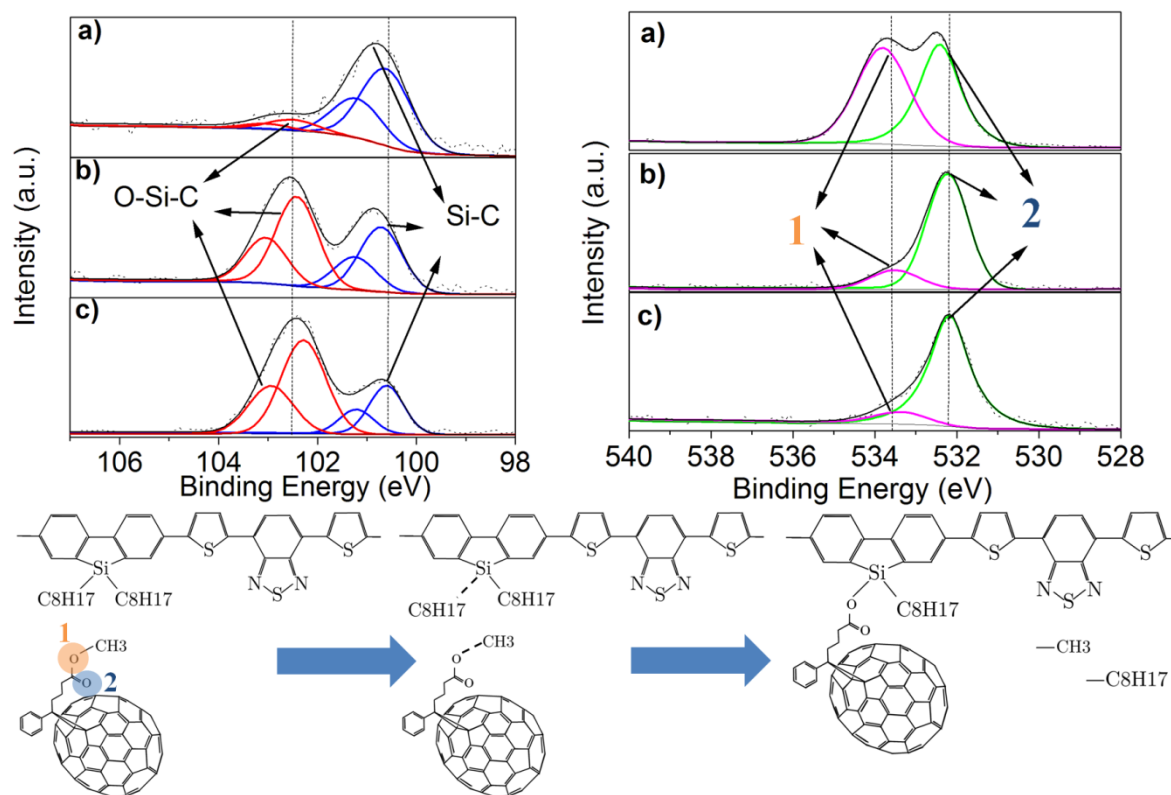


Figure 1. High resolution normal emission XPS spectra for Si2p (Left) and O1s (Right) for a) PSiF:PC₇₁BM-as cast, b) PSiF:PC₇₁BM-100 and c) PSiF:PC₇₁BM-200. The curve fitting of the spectra is also shown. In the bottom, we depict a scheme for the proposed Si-O bond formation.

The quantitative analysis shows that the $(Si-O)_{bulk}$ is higher than 75 % for the thermal annealed films. This result indicates that the Si-O bond is formed principally in the “bulk” and not in the film surface. Hence the Si-O bond detected in our measurements may be due to polymer:PC₇₁BM chemical interaction, as depicted in the scheme of Figure 1. The increase of Si-O contribution for thermal annealed films may weaken the bonds between Si and C from C₈H₁₇ followed by a concomitant formation of bonds between the Si and the oxygen 1 of the fullerene.

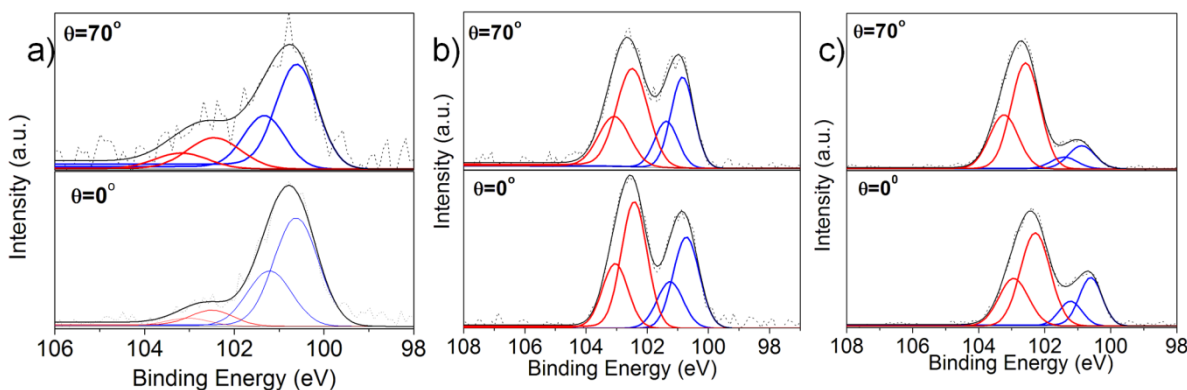


Figure 2. High resolution angle resolved Si2p XPS spectra for a) PSiF:PC₇₁BM-as cast, b) PSiF:PC₇₁BM-100 and c) PSiF:PC₇₁BM-200 films. The θ angle is measured between the surface normal and the electron energy analyzer axis. Background subtraction was performed using Shirley function.

3.2. NEXAFS

Si-1s NEXAFS spectra displayed in Figure 3 support the findings above. These spectra are characterized by two main features located at 1843.2 and 1845.1 eV, respectively. The first feature is attributed to electronic transitions from Si-1s core level to π^* unoccupied states in the dibenzosilole unit.²⁶ According to previous report,^{26, 27} the higher energy transition (at 1845.1 eV) could be assigned to a Si 1s- σ^* (Si-O) transition. The feature appearing at 1846 eV (M) in the NEXAFS spectra is attributed to a monochromator effect as measured by the I₀ signal (photon flux monitor). The more interesting result from the Si-1s NEXAFS analysis is the difference in relative intensities of these two transitions after thermal annealing. The intensity of the Si-O transition increases significantly after thermal annealing at the temperature of 200°C. This result is in agreement with Si2p XPS, where a strong Si-O bond contribution was observed in thermal annealed films. It is important to mention that TEY NEXAFS employs a less surface sensitive detection mode as compared to other electron detection modes (i.e. partial or Auger electron yield). Stating this, we infer that this bond may be formed in the bulk of the blend.

We also compared the resonant Auger spectra (RAS) for films of PSiF-DBT polymer and those blended with PC₇₁BM. These spectra were collected at the excitation energy of 1845.1 eV, corresponding to the Si-O transition in the NEXAFS spectra, shown in Figure SI 2. Considering the high surface sensitivity of this spectroscopy, we observe that the SiO non-resonant contribution (kinetic energy of 1609 eV)^{26, 27} is favored in the PSiF-DBT films due to surface oxidation produced by thermal annealing. On the other hand, for PSiF:PC₇₁BM films this contribution is almost unchanged with thermal annealing, which strongly suggests that the Si-O bond signal in the blends does not come from any surface effect.

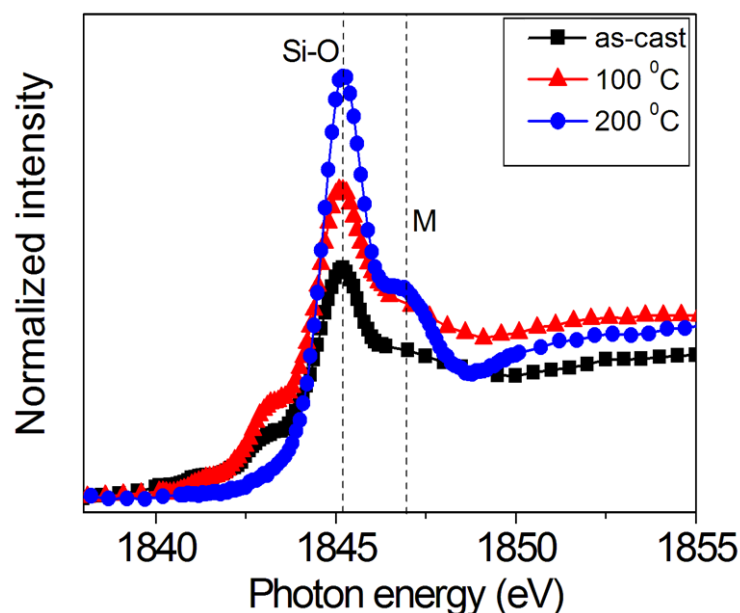


Figure 3. Si-1s NEXAFS spectra. Comparison between as cast and thermal annealed films at 100°C and 200°C. The as cast refers to a thin film not submitted to thermal treatment after deposition but heated when in solution. A monochromator effect (M) is also shown.

The main result obtained from the NEXAFS spectra of Fig. 3 is the impressive increase on the intensity of the Si-O signal when the sample is annealed at 200°C. Yet there is a lower Si-O characteristic signal even in the as cast film. This result may indicate that some fullerene anchoring to the Si-bridging atom can already happen during the process of solution stirring that is applied before the film deposition. In this process the system is heated at 40°C to enhance the solubilization of the PC71BM. We suggest that the small increase on the average kinetic energy after heating may be enough to activate the fullerene anchoring in aqueous media.

3.3. ATR-IR spectra

Further support to the above ideas are obtained by comparing the Attenuation Total Reflection Infrared (ATR-IR) spectrum of a pure PSiF-DBT film with the spectrum of the PSiF-DBT:PC₇₁BM blend. As depicted in Figure 4a, the ATR-IR spectrum for PSiF-DBT:PC₇₁BM shows peaks in the range between 970-925 cm⁻¹, 1050-1000 cm⁻¹ and 1260-1195 cm⁻¹ (blue shaded stripes in Figure 4) that clearly are not present in PSiF-DBT pristine film. These peaks are the fingerprint of acetoxy groups attached to Si atoms.^{28, 29} Another point is that these characteristic peaks of Si-O are enhanced by thermal annealing, as shown in Figure 4b. This is an additional indicative that, indeed, we have the formation of a fullerene-anchored structure (as depicted in Figure 4c), similar to chemically synthesized double cable polymers. These results can be further confirmed by comparing the experimental IR spectrum of the blend with the simulated spectrum calculated for the fullerene anchored structure illustrated in Fig. 4c. The peaks in the shaded range of Figure 4 correspond to characteristic vibrational modes associated to the Si-O bond in the particular situation where **the Si atom is surrounded by groups of aromatic carbons** (see Figure SI3 in Supplementary Information). As a consequence, those peaks within the blue range of

Figure 4 cannot be attributed to vibrations of Si impurities eventually bonded to the oxygen of the PC₇₁BM nor to silicon oxide contaminations of the film as demonstrated in Supplementary Information, Figure SI3.

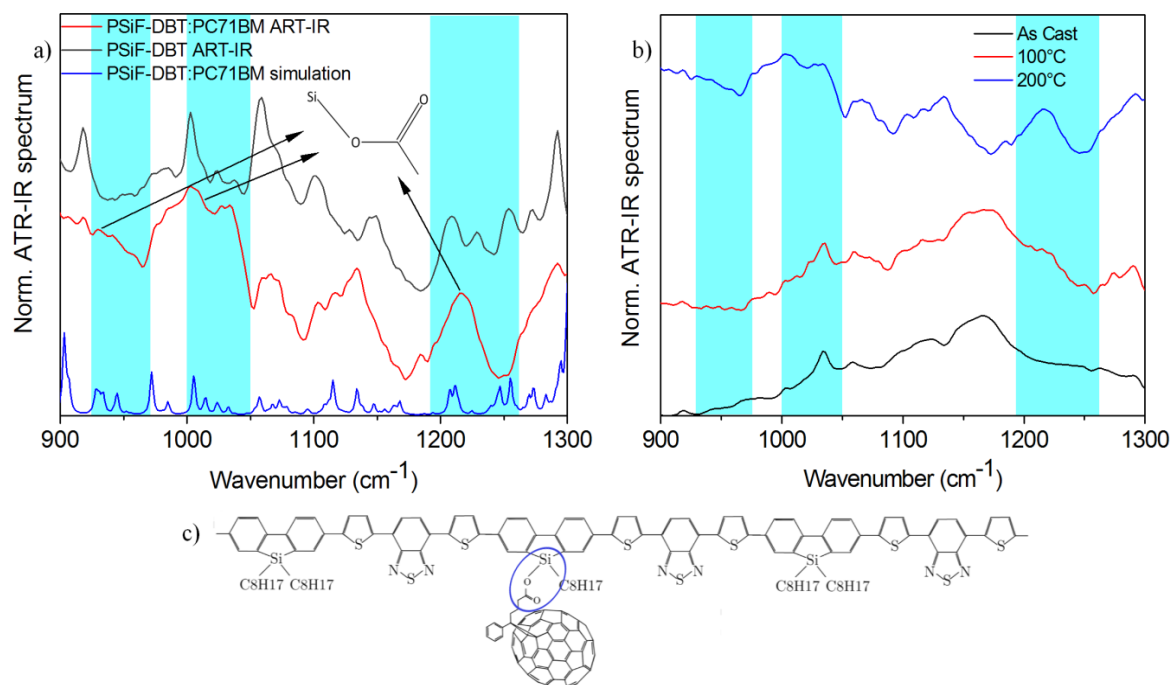


Figure 4. a) Comparison between ATR-IR spectrum for PSiF-DBT:PC₇₁BM film annealed at 200°C, PSiF-DBT pristine films annealed at 200°C and simulated IR spectrum of PSiF-DBT:PC₇₁BM model structure, b) ATR-IR spectra of PSiF-DBT:PC₇₁BM-as cast, PSiF-DBT:PC₇₁BM-100 and PSiF-DBT:PC₇₁BM-200. The shadow regions indicate the spectrum range characteristic of Si-O. The structure of the fullerene anchored to the polymer backbone is shown in c).

All results above indicate that thermal annealing can promote the PC₇₁BM anchoring to the conjugated backbone of the polymer by bonding the oxygen heteroatom from the ester group of the fullerene derivative to the Si-bridging atom of the PSiF-DBT structure. We still cannot rationalize the actual mechanism that underlies this bridging formation, and this kind of discussion is beyond the scope of this work. However, previous works reported that silicon atoms can form hypercoordination species in presence of an oxidative reagent, weakening the Si-C bond and favoring the Si-O bond formation.³⁰ This is a remarkable finding since the double cable like structure is formed using an after deposition process and without any chemical reaction (at least in traditional sense of organic synthesis), with highly pure materials. For this reason, no further purification procedures are needed, making this process strongly attractive for device preparation.

3.4 Photovoltaic devices

The spectroscopy measurements discussed above indicates that there is a chemical interaction between the PSiF-DBT and the fullerene upon annealing. This effect might produce changes on the photovoltaic characteristics of bulk heterojunction devices using

PSiF-DBT:PC₇₁BM blends. We investigated those changes in the panels of Figure 5. The main features of the BHJ devices obtained from as cast and annealed samples are depicted in Figures 5 a and b. Figure 5c shows AFM images of the films corresponding to the curves plotted in Fig. 5a. One can see that the as cast device have a very low PCE, lower than 1% (for all devices parameters see Supplementary Information Table SI2) which is essentially due to the small J_{sc} . After annealing, J_{sc} increases considerably which improves the PCE of the devices. The efficiency of the solar cell treated at 200 °C is then approximately 200 % higher than the device without treatment.

In many polymer:fullerene systems the improved performance of BHJ devices submitted to annealing is related to a better mixing of the donor and acceptor phases following the thermal treatment. The AFM images of Fig. 5c indicate that it is not the case in the PSiF-DBT:PC₇₁BM system. The as cast device already has a good dispersion of PC₇₁BM molecules in the polymeric matrix (see Figure 5c). In addition, AFM images for treated and untreated films do not reveal any significant morphological differences in the phases distribution induced by the thermal treatment. This result suggests that there are some effects in nanometric scale limiting the charge photogeneration in the as cast device, like an unsuitable orientation of the fullerene relative to the polymer chain³¹ or steric effects due to the presence of the alkyl side chains avoiding the donor/acceptor contact. On the other hand, Figure 5c indicates that the partial elimination of those defects in the annealed devices occurs at the molecular level so that it cannot be detected using an AFM apparatus.

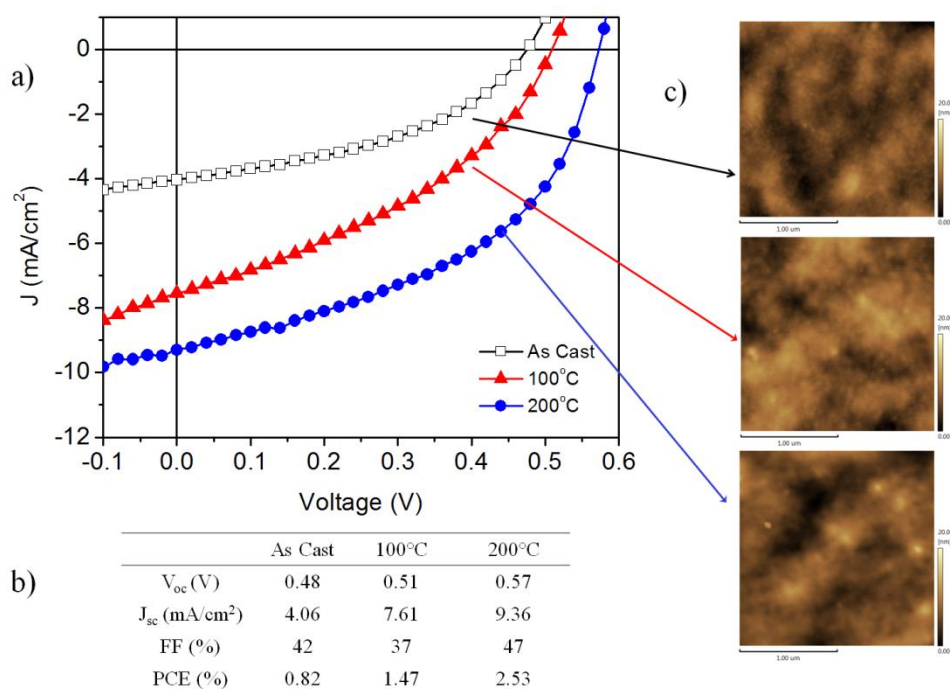


Figure 5. a) J - V photovoltaic characteristics obtained from bulk heterojunction devices under AM1.5 illumination of 100 mW/cm², b) table with photovoltaic characteristics and c) AFM height contrast of PSiF-DBT:PC₇₁BM films.

In light of these results, we propose that the improved efficiency of the annealed devices is related in some way to the anchoring phenomena detected by spectroscopic analysis of the PSiF-DBT:PC₇₁BM blend. We suggest that thermal annealing can excite rotational motions of the fullerene. As a consequence, the PSiF-DBT:PC₇₁BM system can reach stable conformations.^{31, 32} that are favorable to promote the formation of the anchored structure after annealing at 200°C. The chemical bond between the fullerene and the polymer would then enhance the donor and acceptor contact surface. As a consequence, the exciton dissociation rate improves, resulting in more free charge carriers which rises J_{sc} . The lowered losses also increase V_{oc} from 0.48 V up to 0.57 V and the Fill-Factor (FF) reaches 47%. There is then an impressive rise in PCE, from 0.82 % to 2.53% which is a very high efficiency compared to the performance of other devices using anchored fullerene polymers structures.^{8, 11, 33}

At this point a very important question arises: since many double cable structures had been tested in photovoltaic devices before with very limited results, what would be the reason behind the good performance of the PSiF-DBT:PC₇₁BM anchored system proposed in Figure 4c? We addressed this question by applying GS-DFT method to simulate the fullerene-anchored (FA) PSiF-DBT structure. Figure 6 shows the calculated spatial distribution of the frontier orbitals considering a model oligomer of the FA-PSiF-DBT polymer. The calculations indicated that these frontier orbitals have mutually independent ground state electronic properties. This condition is essential for candidate materials following the double-cable concept that are designed as active layer in photovoltaic devices.⁸ The simulations show that the HOMO orbital is mainly located on polymeric conjugated backbone while the LUMO orbital is localized on the fullerene molecule. As a consequence, the spatial overlap between the electron and the hole excited by a HOMO-LUMO transition is low which increases the initial separation of the geminate electron-hole pair. The Coulomb binding energy of the pair is then reduced which helps charge dissociation. Moreover, an intermolecular charge transfer due to the Si-O bond formation and the interaction between the permanent dipole moments of the anchored PC₇₁BM and the PSiF-DBT chains creates a strong dipole moment pointing from the donor to the acceptor (in negative to positive convention). According to the dipole assisted exciton dissociation model (DAED) proposed by Arkhipov *et al.*¹³ and extended by Koehler *et al.*³⁴ and Baranovsky *et al.*³⁵, dark dipoles pointing from the donor to the acceptor create a potential barrier that confines the hole in the polymer chain next to the polymer:fullerene interface after the photoinduced charge transfer. Hence, the presence of those dipoles in the ground state would prevent geminate recombination and are essential for efficient exciton dissociation at the heterojunction. The FA-PSiF-DBT structure proposed here also fulfills this requirement. This is a very important feature of the FA-PSiF-DBT system since the absence of those dipoles was anticipated as the main reason for the low efficiency of photovoltaic devices based on conventional double-cable materials.¹³

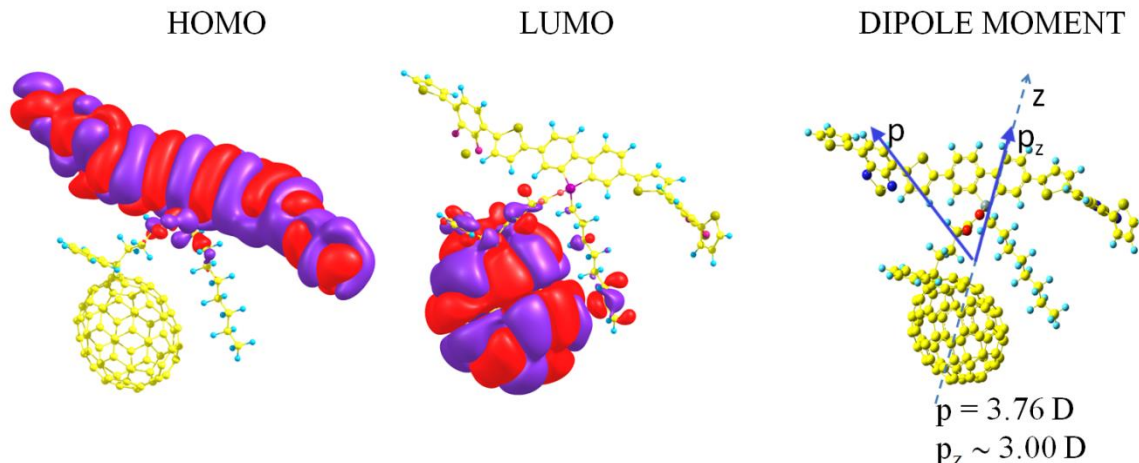


Figure 6. Ground state frontier orbital (isovalue 0.001) and electrostatic dipole moment obtained from DFT B3LYP3-21G** for a PSiF-DBT:PC₇₁BM model structure.

Finally we would like to point out that similar theoretical simulations of complexes for the benchmark system P3HT:PCBM(C₆₀)^{31, 36} had already demonstrated the role played by the proximity of the negative charged oxygen atoms in the ester group of PCBM and the positive charged hydrogen atoms of the lateral hexyl groups of the polymer chain to minimize the electrostatic interaction between the two species. This effect gives rise to a stable conformation of the complex where the functional group of the PCBM is oriented toward the direction of the polymeric backbone. Electrostatic interactions between the permanent electric moments of the PCBM and the P3HT, the polarization of the electronic clouds in each molecule of the complex and the partial ground state electron transfer from the donor to the acceptor creates then a dipole pointing from the donor to the acceptor in those systems. In the FA-PSiF-DBT system, a similar effect can induce the formation of a stable fullerene-polymer complex with the functional group of the PC₇₁BM rotated in the direction of the polymer. This conformation might be then a preliminary step to the final anchoring of the fullerene in the backbone of the PSiF-DBT chain.

4. Conclusions

In summary, we observed the formation of a double-cable like structure where the fullerene derivative PC₇₁BM is anchored to the Si-bridging atoms of a dibenzosilole based donor-acceptor copolymer. This FA-PSiF-DBT structure was induced by a usual thermal annealing treatment after film deposition. In this study, several spectroscopic techniques were employed to track the formation of this Si-O bond. In great agreement, all those techniques indeed point to the formation of the nanostructured donor:acceptor system. In contrast to the very low photovoltaic performance of chemically synthesized double-cable polymers, devices built with this FA-PSiF-DBT system showed a promising PCE of 2.5% after thermal annealing at 200°C. Theoretical simulations indicate that the fullerene anchoring preserves the presence of a strong dipole moment pointing from the donor to the acceptor regions of the FA-PSiF-DBT structure as it is found in usual non-covalently bond fullerene:polymer complexes. This dipole (that is absent in conventional double-cable polymers) creates a barrier that avoids exciton recombination upon light's absorption. This

effect and a better donor:acceptor intermixing are the main reasons behind the improved PCE after thermal treatment. Moreover, the formation of the FA-PSiF-DBT structure has the further advantage to avoid phase segregation that can lead to degradation and reduction of device performance after many cycles of operation. Finally, the discovery that an acceptor derivative can be anchored to the conjugated polymer using large bridging atoms and by means of a simple thermal treatment was totally unanticipated. It opens new exciting possibilities in the search for highly efficient and morphologically stable bulk heterojunction devices.

Acknowledgments

Research partially supported by LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, Brazil. M.L.M.R. and L.S.R. would like to thank CNPq for financial support. The authors would also like to acknowledge FINEP/CT-INFRA, FAPERJ, CNPq, CAPES and the technical assistance of the soft X-ray group from LNLS. Y.G.-B. would like to thank CNPq for a PDJ scholarship.

References

1. Cai, W.; Wang, M.; Zhang, J.; Wang, E.; Yang, T.; He, C.; Moon, J. S.; Wu, H.; Gong, X.; Cao, Y., Solvent Effect Leading to High Performance of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Novel Polysilafluorene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, (5), 2314-2319.
2. Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C., Streamlined microwave-assisted preparation of narrow-bandgap conjugated polymers for high-performance bulk heterojunction solar cells. *Nat Chem* **2009**, 1, (8), 657-661.
3. Huo, L.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Chen, T. L.; Yang, Y., Low band gap dithieno[3,2-b:2'prime or minute,3'prime or minute]-d]silole-containing polymers, synthesis, characterization and photovoltaic application. *Chemical Communications* **2009**, (37), 5570-5572.
4. Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y., Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2, (1), 74-77.
5. Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat Mater* **2012**, 11, (1), 44-48.
6. Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y., High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 033307-1-033307-3.
7. Liu, Y.; Shi, Q.; Ma, L.; Dong, H.; Tan, H.; Hu, W.; Zhan, X., Copolymers of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and bithiazole for high-performance thin film phototransistors. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 9505–9511.
8. Cravino, A.; Sariciftci, N. S., Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, (7), 1931-1943.
9. Ramos, A. M.; Rispens, M. T.; van Duren, J. K. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J., Photoinduced Electron Transfer and Photovoltaic Devices of a Conjugated Polymer with Pendant Fullerenes. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, (27), 6714-6715.

10. Tan, Z. a.; Hou, J.; He, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Li, Y., Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor–Acceptor Double-Cable Polythiophene with High Content of C60 Pendant. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1868-1873.
11. Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C., Block copolymer strategies for solar cell technology. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, 49, (16), 1131-1156.
12. Mohamad, D. K.; Fischereder, A.; Yi, H.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Iraqi, A., A novel 2,7-linked carbazole based “double cable” polymer with pendant perylene diimide functional groups: preparation, spectroscopy and photovoltaic properties. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 851–862.
13. Arkhipov, V. I.; Heremans, P.; Bäessler, H., Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters* **2003**, 82, (25), 4605-4607.
14. Zhou, H.; Yang, L.; You, W., Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, 45, (2), 607-632.
15. Madsen, M. V.; Gevorgyan, S. A.; Pacios, R.; Ajuria, J.; Etxebarri, I.; Kettle, J.; Bristow, N. D.; Neophytou, M.; Choulis, S. A.; Roman, L. S.; Yohannes, T.; Cester, T.; Cheng, P.; Zhan, X.; Wu, J.; Xie, Z.; Tu, W.-C.; He, J.-H.; Fell, C. J.; Anderson, K.; Hermenau, M.; Bartesaghi, D.; Koster, L. J. A.; Machui, F.; González-Valls, I.; Lira-Cantu, M.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C.; Gupta, R.; Shanmugam, K.; Kulkarni, G. U.; Galagan, Y.; Urbina, A.; Abad, J.; Roesch, R.; Hoppe, H.; Morvillo, P.; Bobeico, P.; all, e., Worldwide outdoor round robin study of organic photovoltaic devices and modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 130, 281-290.
16. You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y., A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1-10.
17. Espinosa, N.; Hösel, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C., Large scale deployment of polymer solar cells on land, on sea and in the air. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 855–866
18. J. F. Moulder, W. F. S., P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer: 1992.
19. Garcia-Basabe, Y.; Marchiori, C. F. N.; Borges, B. G. A. L.; Yamamoto, N. A. D.; Macedo, A. G.; Koehler, M.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M., Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches. *Journal of Applied Physics* **2014**, 115, (13), -.
20. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C., Gaussian 03, revision C. 02; Gaussian, Inc. *Wallingford, CT* **2004**, 26.
21. Liu, H.; Cheng, H.; Wang, J.; Tang, G.; Che, R.; Ma, Q., Effects of the fiber surface characteristics on the interfacial microstructure and mechanical properties of the KD SiC fiber reinforced SiC matrix composites. *Mater. Sci. Eng., A* **2009**, 525, 121–127.
22. Mirley, C. L.; Koberstein, J. T., A Room Temperature Method for the Preparation of Ultrathin SiO_x Films from Langmuir-Blodgett Layers. *Langmuir* **1995**, 11, 1049–1052.
23. Suzuki, S.; Onodera, T.; Kawaji, J.; Mizukami, T.; Morishima, M.; Yamaga, K., Improvement in stability of carbon support for platinum catalyst by applying silicon carbide coating. *J. Power Sources* **2013**, 223, 79-85.

24. Bao, Q.; Liu, X.; Braun, S.; Fahlman, M., Oxygen- and Water-Based Degradation in [6,6]-Phenyl-C 61 -Butyric Acid Methyl Ester (PCBM) Films. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301272-1301278.
25. Guan, Z.-L.; Kim, J. B.; Wang, H.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Loo, Y.-L.; Kahn, A., Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend *Org. Electron.* **2010**, 11, 1779–1785.
26. Garcia-Basabe, Y.; Marchiori, C. F. N.; de Moura, C. E. V.; Rocha, A. B.; Roman, L. S.; Rocco, M. L. M., Charge Transfer Dynamics and Molecular Orientation Probed by Core Electron Spectroscopies on thermal-annealed Polysilafluorene Derivative: Experimental and Theoretical Approaches. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, 118, (41), 23863-23873.
27. Barranco, A.; Yanguas-Gil, A.; Yubero, F.; González-Elipe, A. R., Analysis of SiOxCyHz polymeric materials by x-ray absorption spectroscopy: Anomalous behavior of the resonant SiKLL Auger spectra. *Journal of Applied Physics* **2006**, 100, (3), -.
28. Okawara, R.; Webster, D. E.; Rochow, E. G., The Infrared Spectra of the Methylacetoxysilanes and Some Methyltin Carboxylates. The Configuration of the Trimethyltin and the Dimethyltin Cations. *Journal of the American Chemical Society* **1960**, 82, (13), 3287-3290.
29. Smith, A. L., Infrared spectra-structure correlations for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta* **1960**, 16, (1–2), 87-105.
30. Tamao, K., Oxidative cleavage of the Silicon-Carbon bond: Development, Mechanism, Scope and Limitations. In *Advances in Silicon chemistry*, Larson, G. L., Ed. JAI Press INC: Morrisville, PA, 1996; Vol. 3, pp 1-62.
31. Marchiori, C. F. N.; Koehler, M., Density functional theory study of the dipole across the P3HT :PCBM complex: the role of polarization and charge transfer. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, 47, (21), 215104.
32. Aarnio, H.; Sehati, P.; Braun, S.; Nyman, M.; de Jong, M. P.; Fahlman, M.; Österbacka, R., Spontaneous Charge Transfer and Dipole Formation at the Interface Between P3HT and PCBM. *Advanced Energy Materials* **2011**, 1, (5), 792-797.
33. Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Fullerene attached all-semiconducting diblock copolymers for stable single-component polymer solar cells. *Chemical Communications* **2010**, 46, (36), 6723-6725.
34. Koehler, M.; Santos, M. C.; da Luz, M. G. E., Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor/acceptor interface. *Journal of Applied Physics* **2006**, 99, (5), -.
35. Baranovskii, S. D.; Wiemer, M.; Nenashev, A. V.; Jansson, F.; Gebhard, F., Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, (9), 1214-1221.
36. Marchiori, C. F. N.; Koehler, M., Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations. *Synthetic Metals* **2010**, 160, (7–8), 643-650.